



**T.C
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

ETERİK YAĞLARIN ELDE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

SELDA GÜLCÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANTAKYA
MAYIS – 2007**

Mustafa Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne.

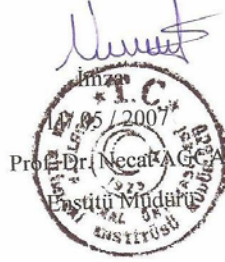
Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK danışmanlığında, Selda GÜLÜCÜ tarafından hazırlanan bu çalışma 11/05/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
Üye : Prof. Dr. Ali DÖNDAŞ
Üye : Doç. Dr. Şana SUNGUR

İmza.....
İmza.....
İmza.....

Çukardaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

KOD NO: 314



Bu çalışma M.K.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca desteklenmiştir.
Proje No: 07M 0502

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
ÖNSÖZ	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
1.GİRİŞ	
1.1. Eterik Yağlar.....	1
1.2.Eterik Yağların Tarihsel Gelişimi.....	3
1.3. Terpenler.....	4
1.3.1.Monoterpenler.....	5
1.3.2. Zincirli Monoterpenler.....	5
1.3.3. Tek Halkalı Monoterpenler.....	6
1.3.4. Çift Halkalı Monoterpenler.....	7
1.3.5. Seskiterpenler.....	8
1.4. Eterik Yağların Özellikleri.....	9
1.5. Eterik Yağların Fonksiyonları.....	10
1.6 Eterik Yağların Sınıflandırılması.....	12
1.7 Eterik Yağları Elde Etme Yöntemleri.....	14
1.7.1.Subuharı Damıtması.....	14
1.7.2.Uçucu Çözücülerle Özütleme.....	15
1.7.3. Uçucu Olmayan Çözücülerle Özütleme.....	16
1.7.3.1. Enfloraj (Oda Sıcaklığında Özütleme Absorbsiyon).....	16
1.7.3.2. Maserasyon –Infuzyon–Sıcak Enfloraj.....	17
1.7.4. Presleme Yöntemi.....	17
1.7. 5. Süper Kritik Akışkan Özütleme.....	17
1.7.5.1. Süper Kritik Akışkan Özütlemenin Çalışma Yöntemi.....	18

1.7.5.2. Süper Kritik Akışkan Özütleme nin Dezavantajları.....	19
1.8. Menengiç Ağacının (Pistacia Terebinthus) Botanik Özellikleri.....	19
1.8.1. Menengiç Bitkisinin Kullanım Alanları.....	19
1.9. Mersin Ağacının (Myrtus Comminus) Botanik Özellikleri.....	20
1.9.1.Mersin Ağacının Kullanım Alanları	21
1.10. Esterleşme.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	
2.1. Menengiç Bitkisi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	22
2.2. Mersin Bitkisi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	28
2.3. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	29
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	31
3.1.1. Kimyasal Malzemeler.....	31
3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar	32
3.1.3. Gaz Kromatografisi.....	32
3.1.4. Gaz Kromatografi Çalışma Koşulları	33
3.1.5. Sıcaklık Programlanması.....	33
3.2. Bitkilerden Sabit Yağların Alınması.....	34
3.3. Bitkilerden Eterik Yağların Alınması	35
3.4. BF ₃ -Metanol Yöntemi İle Metil Esterlerin Hazırlanması.....	36
3.5. Yağ Asitlerinin Belirlenmesi.....	36
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	
KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	

I
ÖZET

ETERİK YAĞLARIN ELDESİ VE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Eterik yağlar, aromatik bitkilerden elde edilen kendine has kokusu, tadı, rengi ve görünümüleri olan uçucu özelliğe sahip yağimsı karışımlardır. Endüstride ve insan yaşamında önemli bir yer tutan eterik yağlar çok değişik amaçlarda kullanılabilir. Eterik yağlar, aromatik bitkilerden elde edilen kendine has kokusu, tadı, rengi ve görünümüleri olan uçucu özelliğe sahip yağimsı karışımlardır. Endüstride ve insan yaşamında önemli bir yer tutan eterik yağlar çok değişik amaçlarda kullanılabilir.

Bu çalışmada kullanılan menengiç (*pistacia terebinthus*) ve mersin (*myrtus comminus*) bitkileri Hatay yöresinde yetişen bitkilerdir. Bu bitkilerin eterik ve sabit yağları Soxhlet ve Clavenger cihazlarıyla elde edildi. Elde edilen eterik ve sabit yağların analizleri GC-MS ile yapıldı. Suda çözünen eterik yağlar eterle ekstrakte edildikten sonra GC-MS ile analizleri yapıldı. Soxhlet cihazında çözücü olarak hekzan kullanıldı. Daha sonra da hekzan, döner buharlaştırıcı ile (Rotary evaporatör) geri kazanıldı. Ayrıca menengiç ve mersin bitkilerinin içerdikleri eterik yağların analizi headspace cihazı kullanılarak GC-MS’de yapıldı.

Elde edilen eterik yağlar farklı sıcaklık aralıklarında GC-MS’de çalışılarak aynı bitkilerin yaprak ve meyvelerinin içeriği saptandı.

2007, 68 sayfa

Anahtar Kelimeler: Eterik yağ, Menengiç bitkisi, Mersin bitkisi, Yağ asitleri, Gaz kromatografi, Soxhlet, Clavenger, Headspace

II ABSTRACT

OBTAINING OF ETHEREAL OILS AND DETERMINATION OF THEIR PROPERTIES

Ethereal oils are oily mixtures which are extracted from aromatic plants and have special odours, taste, colour and appearance due to their volatile properties.

Ethereal oils have that important place in humans lives can be used for quite different purposes.

The plants, *pistacia terebinthus* and *myrtus comminus*, that we used in this study are grown in large amounts in the region of Hatay. In our study, ethereal and constant oils of these plants were extracted with the help of the Soxhlet and Clavenger apparatus. Extracted ethereal and constant oils were analysed with GC-MS. The Ethereal oils that were dissolved in water were obtained by extracting with ether, and were analysed with GC-MS in the same way. Hexan was used as a solvent in Soxhlet apparatus. Then, hexan was evaporated by rotary evaporator. The ethereal oil of *pistacia terebinthus* was analysed by headspace apparatus which connected to GC-MS.

The contents of the same leaves and fruits were discovered as the obtained ethereal oils were studied on different levels of temperature.

2007, 68 pages

Key words: Ethereal oils, *Pistacia terebinthus*, *Myrtus comminus*, Fatty acid methyl esters, Gas chromatography, Soxhlet, Clavenger, Headspace-GC-MS

III ÖNSÖZ

Hatay yöresi, menengiç (*pistacia terebithus*) ve mersin (*myrtus communis*) bitkileri yönünden zengin bir bitki florasına sahiptir.

Eterik yağlar insan yaşamında her yerde değişik amaçlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Hatay yöresinde yetişen bitkilerin eterik yağları farklı yöntemlerle elde edilerek, bileşenlerinin saptanması amaçlanmıştır. Bitkilerin eterik ve sabit yağları soxhlet ve clavenger cihazlarıyla elde edilerek GC-MS ile analizleri yapıldı. Ayrıca bu bitkilerin meyve ve yapraklarında bulunan eterik yağların analizleri direkt olarak headspace GC-MS cihazıyla da yapıldı.

Sabit yağların analizleri, BF₃-Metanol yöntemi ile yağ asidi metil esterlerine dönüştürüldükten sonra GC-MS cihazında yapıldı.

Menengiç yapraklarının soxhlet aleti ve headspace GC-MS cihazları ile yapılan analizlerinde eterik yağ % bileşenlerin fazla olduğu saptandı. Mersin bitkisinin yaprak analizinde 32 farklı eterik yağ bileşeni saptandı. Aynı bitkinin headspace GC-MS cihazında yapılan analizinde daha az sayıda farklı eterik yağ bileşenin olduğu gözlemlendi.

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, değerli fikir ve katkılarıyla yönlendiren danışman hocam, sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK'a (Mustafa Kemal üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Bölüm Başkanı) ayrıca katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr. M. Kemal Sangün ve uzman Seher Erişen Mısırlıoğlu başta olmak üzere merkez laboratuvar çalışanlarının tümüne teşekkürlerimi sunarım.

IV

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge: 1.1	Bazı hoş kokulu Uçucu Yağlar.....	11
Çizelge: 2.1	Menengicin Genç Sürgün, Çiçek, Ham Meyve, Olgun Meyvenin % Bileşimleri.....	23
Çizelge: 2.2	Menengiç bitkisinin farklı türlerinin eterik yağ bileşimleri.....	25
Çizelge: 2.3	Mersin yapraklarının eterik yağ bileşenleri (Yadegarinia D. ve ark. (2006)).....	28
Çizelge: 4.1	Menengiç yaprağının clavenger cihazıyla elde edilen bileşenlerin % değerler (GC-MS 60–280 ⁰ C)	37
Çizelge: 4.2	Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla (60-280 ⁰ C GC-MS) elde edilen bileşenlerin % değerleri.....	39
Çizelge: 4.3	Clavenger cihazıyla mersin bitkisinin yapraklarından elde edilen eterik yağların % bileşenleri	40
Çizelge: 4.4	Mersin meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilmiş değerler.....	41
Çizelge: 4.5	Menengiç yaprağının soxhlet cihazıyla elde edilen bileşenlerin % miktarları (GS-MS 60-280 ⁰ C).....	42
Çizelge: 4.6	Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilen yağ asidi bileşenlerinin % değerleri (60-280 ⁰ C GC-MS.....	43
Çizelge: 4.7	Menengiç yağının yağ asitleri % bileşenleri.....	44
Çizelge: 4.8	Mersin yaprakları soxhlet cihazıyla elde edilmiş değerler.....	45
Çizelge: 4.9	Menengiç yapraklarının eterik yağları Headspace cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları	45
Çizelge: 4.10	Menengiç meyvesinin headspace GC-MS cihazından elde edilen bileşenlerin % değerleri.....	46
Çizelge: 4.11	Mersin yapraklarının eterik yağları Headspace cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları.....	47
Çizelge: 4.12	Mersin Yapraklarının clavenger cihazıyla elde ettiğimiz sonuçlar ile Yadegarinia, D., ve ark. tarafından bulunan sonuçların karşılaştırılması.....	48
Çizelge: 4.13	Menengiç yapraklarının soxhlet ve clavenger cihaz ile elde edilmiş eterik yağ değerlerinin karşılaştırılması.....	49
Çizelge: 4.14	Headspace GC-MS, M.couladis ve ark., M.E.Duru ve ark. sonuçlarının karşılaştırılması.....	52
Çizelge: 4.15	Yağ asitlerinin özellikleri.....	53
Çizelge: 4.16	Menengiç yapraklarının literatürdekilerle karşılaştırılması.....	54
Çizelge: 4.17	Mersin yapraklarının literatürdekilerle karşılaştırılması.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil: 1.1	Osimen eldesi	4
Şekil: 1.2.	Mentol sentezi.....	13
Şekil: 1.3	Vanilinin kimyasal yapısı.....	13
Şekil: 1.4.	Benzaldehit ve limonenin kimyasal yapısı.....	13
Şekil: 1.5.	Anethol'un cis ve trans konumundaki kimyasal yapısı.....	13
Şekil: 1.6.	Faz diyagramı üzerinde süper kritik akışkan özütlenme şeması.....	18
Şekil: 2.1.	Menengiç ve mersin bitkilerinin kuru yaprakları.....	25
Şekil: 3.1	Soxhlet cihazı.....	34
Şekil: 3.2.	Clevenger cihazı.....	35
Şekil: 4.1.	Menengiç yaprağının clavenger cihazıyla (GC-MS 60-280 ⁰ C) elde edilmiş yağ kromatogramı.....	38
Şekil: 4.2	Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla (GC-MS 60-280 ⁰ C) elde edilmiş yağ kromatogramı	39
Şekil: 4.3.	Menengiç yaprağının soxhlet cihazıyla (GC-MS 60-280 ⁰ C) elde edilmiş yağ kromatogramı.....	43
Şekil: 4.4.	Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla (GC-MS 60-280 ⁰ C) elde edilmiş yağ kromatogramı.....	44
Şekil: 4.5.	Menengiç yapraklarının eterik yağları Headspace cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları.....	46
Şekil: 4.6.	Menengiç meyvesinin headspace GC-MS cihazının yağ kromatogramı..	47
Şekil: 4.7.	Mersin yapraklarının eterik yağları Headspace cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları	47
Şekil: 4.8.	Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (160–245 ⁰ C).....	50
Şekil: 4.9	Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (160–245 ⁰ C..).....	50
Şekil: 4.10	Menengiç yapraklarının clavenger cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (120–245 ⁰ C).....	51
Şekil:4.11.	Mersin ağacı yapraklarının soxhlet cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (120–245 ⁰ C).....	51
Şekil:4.12.	Mersin ağacı meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (120–245 ⁰ C).....	52

1.GİRİŞ

1.1.Eterik Yağlar

Eterik yağlar, hoş kokulu bitkilerden elde edilen kendine has kokusu, tadı, rengi ve görünümünün yanı sıra uçucu özelliğe sahip, yağimsı karışımlardır. Bu nedenle “esans” olarak da bilinirler. Esans denmesinin bir başka sebebi de parfümeride kullanılmalarıdır. Eterik yağlar çeşitli fiziksel metotlarla da elde edilirler.

Eski Yunancada “Aroma” bitkisel veya hayvansal maddelerden elde edilen koku anlamında kullanılmaktadır. Koku alma hissini etkileyen ve gaz haline geçmiş bir maddeye aroma denilebilir. Bu maddeleri içeren bitkisel veya hayvansal maddelere de “Aromatik maddeler” denir.

Bazı araştırmacılara göre, uçucu yağlar bitkilerin koruyucu ajanıdır. Bitkinin yaralanması sonucu meydana gelen reçineleri çözücü olarak görev yaparlar. Uçucu yağların, böcekleri kaçırıcı nitelikte olanları yaprak ve çiçeklerin korunmasına yardım ederken, çekici özellikleri tozlaşmada görev yapar. Genellikle bütün kokulu bitkilerin çiçek, meyve, tohum, yaprak, kök ve gövde gibi değişik organların özel salgı hücrelerinde, eterik yağ bulunur.

Eterik yağlar bir çeşit salgı maddesidir. Bazen bütün hücrenin iç boşluğunu doldurarak hücrenin ölümüne neden olabilirken, bazen de salgılayan hücre tarafından ya dışarıya atılır ya da salgı maddesini taşıyan hücrenin parçalanmasıyla oluşan salgı boşluklarında toplanır. Myrtaceae (Mersingiller), Rutaceae (Sedef otugiller), Lauraceae (Defnegiller), Rosaceae (Gülgiller), Pinaceae (Çamgiller) gibi bazı familyalar eterik yağlar bakımından oldukça zengindir (BOZCUK 2006).

Oda sıcaklığında kapalı halde muhafaza edildiklerinde genelde sıvı halde bulunan, bazen de donabilen uçucu yağlar, açıkta bırakıldıklarında buharlaşabilmektedirler. Uçucu yağların, bitkide doğrudan doğruya protoplazmada ya da hücre çeperinin reçinemi tabakasının dekompozisyonu ile oluştuğu ileri sürülmektedir. Ayrıca bazı uçucu yağlar glikozitlerin dekompozisyonu sonucu oluşmaktadır.

Uçucu yağların çoğunun yoğunluğu sudan az olmasından dolayı su yüzeyinde toplanırlar. Ancak bileşimlerindeki oksijenli bileşiklerin bir kısmı suda çözünmektedir, bu sayede aromatik sular hazırlanabilmektedir. Sabit ve eterik yağlar, petrol eteri,

benzen, eter, etanol gibi birçok organik çözücüde çözünebilirler. Ancak eterik yağlar, sulu etanolde çözünebilmelerine rağmen, sabit yağlar çözünmezler. Bu çözünme farkına dayanarak eterik yağlar sabit yağlardan ayrılır. Uçucu yağın belli derecede etanolde çözünürlük oranı saflık kontrolünde yardımcı olur. Spesifik çevirme açıları uçucu yağların tanınmasını sağlarken, kırılma indisi ve polarize ışığı çevirme derecesindeki farklılıklar da saflığın bozulduğunu gösterir. Uçucu yağlar genellikle damıtma ile elde edilir. Ancak bitkinin ısıya dayanıklılığı, uçucu yağın miktarı, suda çözünüp çözünmemesi gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Ayrıca eterik yağlar, organik çözücü ile tüketme, sıkma, süper kritik gaz ekstraksiyonu ile de elde edilirler. Damıtma ile uçucu yağ eldesi, su damıtması, buhar damıtması, su-buhar damıtması, kuru damıtma ve hidrofüzyon olmak üzere çeşitli yöntemlerle yapılır (BERK, 1953; TYLER, 1998; ÜNAL, 1996'dan). Uçucu yağ taşıyan bitkiler, daha çok sıcak iklim bölgesinde yetişmektedir. Tropik ve subtropik bölgelerin ılıman iklim kuşağında ve sıcak bölgelerinde de kokulu bitkiler bulunmaktadır. Akdeniz Bölgesi ise, uçucu yağ taşıyan bitkiler bakımından en zengin bölgelerden biridir.

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar genellikle taze elde edildikleri zaman renksizdir, fakat uzun süre bekletildiğinde yağ asidi-gliserol esteri yapısında olmadığından oksitlenebilir, reçineleşebilir ve renkleri koyulaşabilir. Bu nedenle uçucu yağlar, serin ve kuru bir yerde, iyi kapatılarak ve özellikle dolu olarak, renkli şişelerde saklanmalıdır. Uçucu yağların çoğu renksiz olduğu halde kırmızı ve mavi renkli uçucu yağlar da bulunmaktadır. Tarçın ve karanfil yağları kırmızı, papatya yağı ise mürekkep rengindedir. Uçucu yağlar su ile karışmadıklarından ve su yüzeyinde yağlı bir tabaka halinde toplandıklarından yağ adıyla anılsalar da, sabit yağlarla uçucu yağlar arasında önemli farklılıklar vardır. Uçucu yağlar su buharı ile sürüklenemediği, süzgeç kâğıdı üzerinde leke bırakmadığı halde sabit yağlar su buharı ile sürüklenemezler ve süzgeç kâğıdına damlatıldığında kalıcı, yağlı bir leke bırakırlar. Ayrıca sabit yağlar, genellikle sulu etanolde çözünmezler. Uçucu yağlar, oldukça fazla sayıda bileşiğin karışımından oluşmuşlardır, bu nedenle kimyasal yapı bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Genellikle hidrokarbonlar ve oksijenli hidrokarbon türevlerinden meydana gelmişlerdir. Uçucu yağların çoğu terpenoit kökenlidir. Terpenlerin oksitlenmesiyle oksijenli türevler oluşur ve bunlar yağa özgü tat, koku ve aromatik özellikler verirler. (TANKER, 1998).

1.2. Eterik Yağların Tarihsel Gelişimi

Kokunun tarihçesi insanlık tarihi ile başlar ve onun kadar eskidir. İnsanoğlunu adeta büyülemiş olan kokunun tarihçesi daha çok doğu kültürüne dayanmaktadır. Kokulu bitki ve reçinelerin yakılmasıyla yani tütsü ile koku insan yaşamına girmiştir.

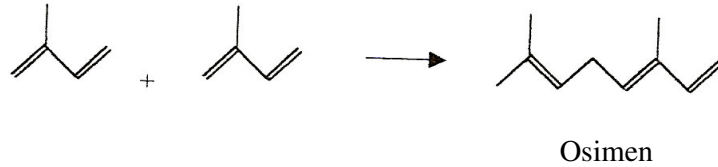
İlk tüsüler, sarı sakız ile bir arada tutulan ince öğütülmüş baharat karışımıydı. Bundan sonraki gelişme, baharat ve çiçeklerin hayvansal veya bitkisel bir yağa batırıldıkları zaman, hoş kokularının bir kısmının yağ tarafından tutulduğu gerçeğinin bulunması olmuştur. Böylelikle, İncil’de adı geçen güzel kokulu yağ ve merhemler üretildi. Uçucu yağların su buharı damıtılmasının bulunuşu, bir Türk tıp doktoru olan, Avicenna’ya (İbni Sina) aittir. Tıbbi ilaçlar bulmayı amaçlayan araştırmalar esnasında, bir imbik içerisinde su ile kaynatılan çiçeklerin, esanslarının bir kısmını distilata verdikleri bulundu. En iyi parfümlerin birçoğu, Fransa’dan satın alınır. Kozmetik endüstrisi 1850’ye kadar uzanır. İlk kez Almanya’da üretilen klasik kolonyanın tarihi (cologne) 200 yıl kadar eskidir; belki de, ABD’de dış alımı yapılan ilk maddedir. Mali kriz yıllarından sonra, ABD endüstrisi, alkolle seyreltilmiş parfüm kokuları satışının kar getirir bir iş olduğunu keşfetmiştir.

Avrupa, kokulu yağ ve kokulu su üretimine Rönesans ile birlikte 16.-17. yy’dan itibaren başlamıştır. Ülkemizde ise 19. yy’da gül yağı üretimiyle başlamıştır. Ancak 19. yy’n sonraları ve 20.yy’ın başlarından itibaren kimya sanayisindeki hızlı gelişme koku konusunu da olumlu bir şekilde etkilemiştir (ÇATALTAŞ, 1985).

1.3. Terpenler

Doğada bazı bitkilerin reçine ve uçucu yağlarında bulunan terpenler gliseritlerden farklı olarak leke bırakmadan buharlaşan hoş kokulu ve parfüm endüstrisinde kullanılan yağlardır. Bitkilerin çiçek, yaprak veya meyvelerinden su buharı damıtması, özütleme (hekzan, sıvı CO₂) veya presleme yöntemleriyle elde edilirler (KARADENİZ 2001).

Terpenler şekil 1.1 de belirtildiği gibi izopren (2 metil- 1,3-bütadien) birimlerinin birleşmesinden oluşurlar ve bu nedenle izoprenoitler olarak ta bilinirler. Bu bileşikler açık zincirli veya halkalı olabilirler. Çift bağlar, hidroksil, karbonil ve diğer işlevsel grupları da içerebilirler. Bunların heteroatom içeren bileşiklerine terpenoitler adı verilir (ÖZKAN, 1997).



Şekil:1.1. Osimen eldesi

Terpenler içerdikleri izopren birimi sayısına göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar (ÖZKAN, 1997; PİNE, 1987; SOLOMONS, 1994).

Monoterpenler	(C ₁₀ -2 izopren birimi)
Seskiterpenler	(C ₁₅ -3 izopren birimi)
Diterpenler	(C ₂₀ -4 izopren birimi)
Triterpenler	(C ₃₀ -6 izopren birimi)
Tetraterpenler	(C ₄₀ -8 izopren birimi)

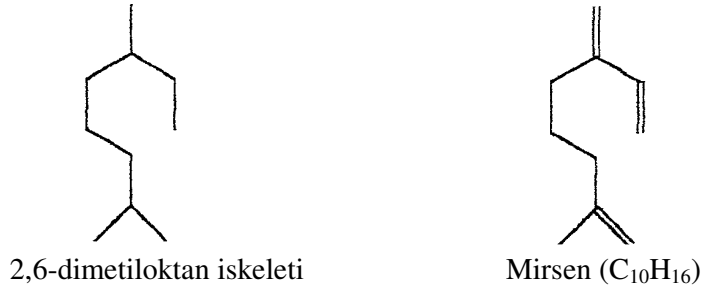
Uçucu yağlarda çoğu kez monoterpen yapısında olan maddelerle bazı seskiterpenlere rastlanmaktadır. Seskiterpenlerin bir kısmı ile diterpen ve triterpenler uçucu olmayan maddelerdir. Bunlar da bitkilerdeki uçucu yağ içinde çözülmüş olarak bulunurlar. Ancak subuharı ile sürüklenemediklerinden, elde etme sırasında uçucu yağa geçmezler (TANKER, 1998).

1.3.1. Monoterpenler

Monoterpenler iki izopren (2-metil-1,3-butadien) molekülünden oluşan 10 karbonlu bileşiklerdir. Bitkilerde, omurgalı hayvanlarda, böceklerde, deniz organizmalarında ve alglerde bulunmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olan monoterpenler, parfüm ve gıda maddelerinde kokulandırıcı olarak kullanılırken bazıları da antifungal, antibakteriyel ve antikanserojen etki gösterebilmektedir. İzopren doğada bulunmaz. Monoterpenler zincirli, tek halkalı veya çift halkalı olabilirler (TÜZÜN 1992).

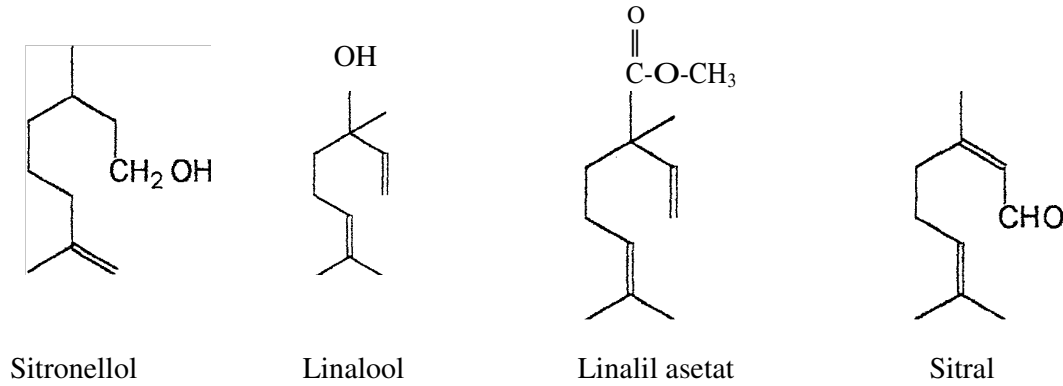
1.3.2. Zincirli Monoterpenler

Zincirli monoterpenlerde halka yoktur, 2,6-dimetiloktan iskeletini taşır ve üç çift bağı vardır. Bunlara 2,6-dimetiloktan, Mirsen örnek olarak verilebilir (Şekil 1).



(Şekil 1)

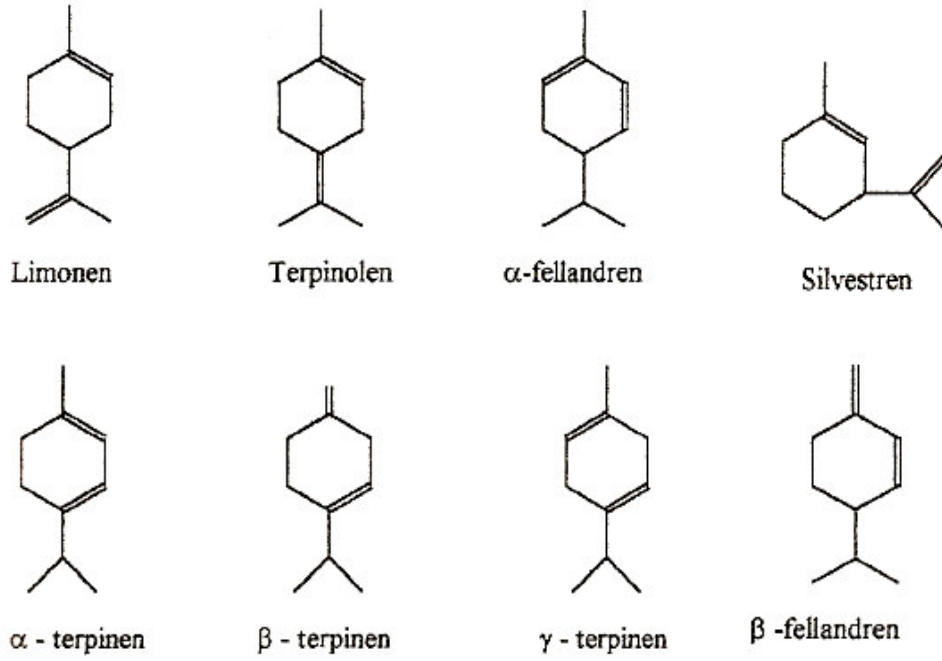
Zincirli monoterpenlerin oksijenli türevleri, primer alkol, tersiyer alkol, ester ve aldehit grupları içerebildikleri gibi mono etilenik ya da dietilenik te olabilirler (Şekil 2).



(Şekil 2)

1.3.3 Tek Halkalı Monoterpenler

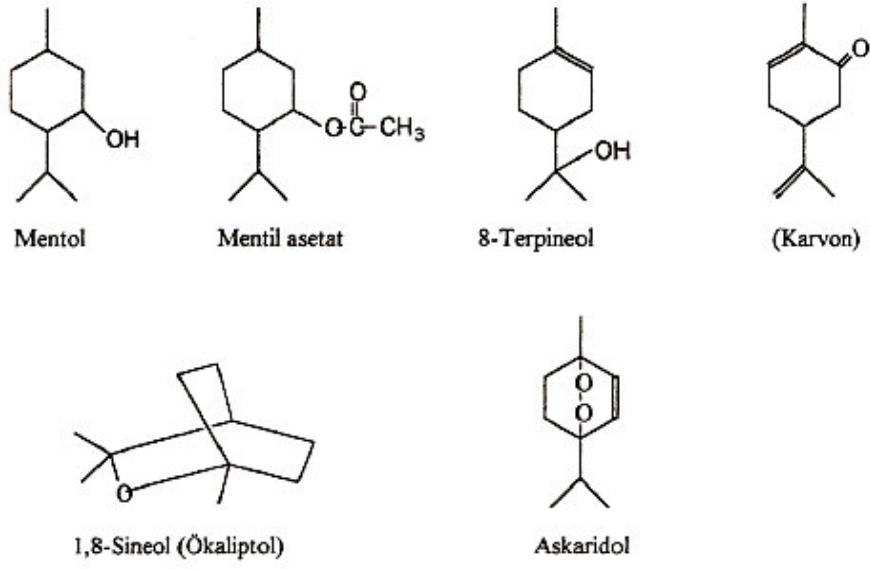
Tek halkalı monoterpenler çoğunlukla, p-mentan iskeleti taşırlar. Bu bileşiklerde şekil 3 te verilen örneklerde görüldüğü gibi çift bağ iki tanedir (KARADENİZ 2001).



(Şekil 3)

m- mentan türevi tek halkalı monoterpenler de vardır. İsveç ve Rusya terebentin esanslarında bulunan silvestren, bu yapıda bir maddedir (BEYER, 1976).

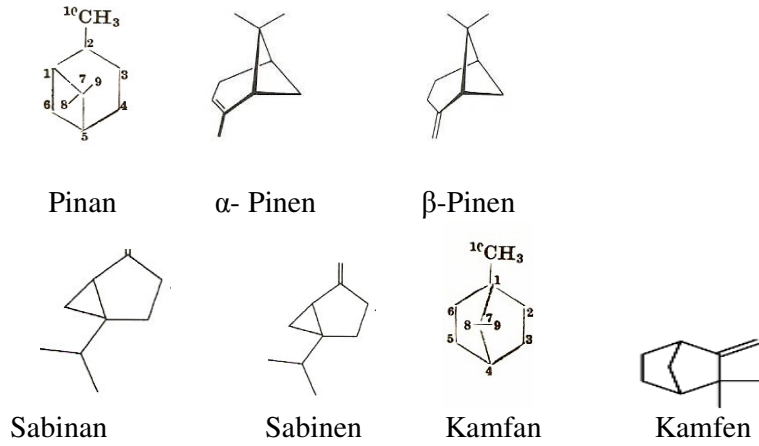
Tek halkalı monoterpenlerin oksijenli türevleri sekonder ya da tersiyer alkol, ester, keton, epoksit ve peroksit grupları taşıyabilir. Bu bileşikler dietilenik, mono etilenik veya doymuş olabilir (Şekil 4) (BEYER, 1976).



(Şekil 4)

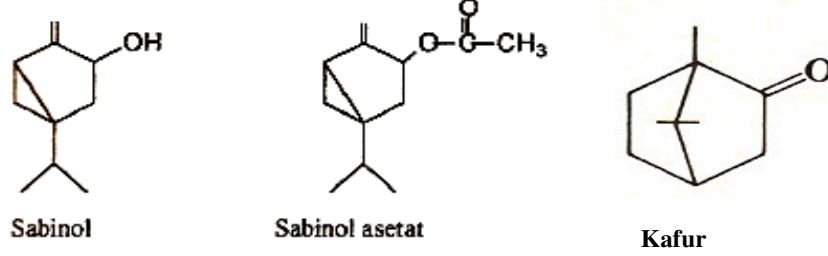
1.3.4. Çift Halkalı Monoterpenler

Çift halkalı monoterpenler pinan, sabinan ya da kamfan iskeletinden türemişlerdir ve bir çift bağ taşırlar (şekil 5).



(Şekil 5)

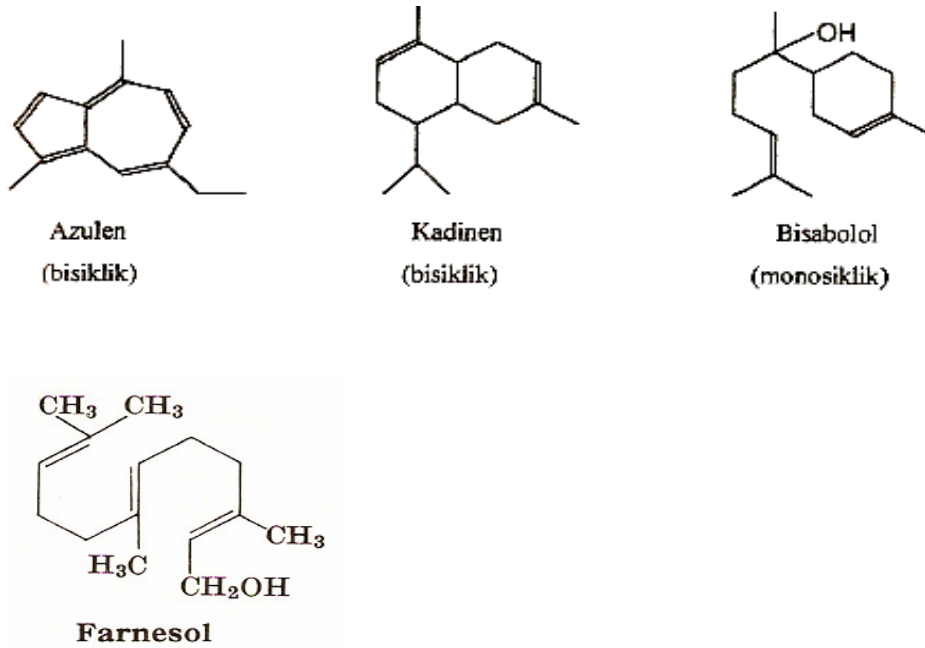
Çift halkalı monoterpenerin oksijenli türevleri sekonder alkol, ester ya da keton grupları taşırlar. Bu bileşikler mono etilenik veya doymuş olabilirler (şekil 6) (TÜZÜN 1992).



(Şekil 6)

1.3.5 Seskiterpenler

Seskiterpenler 15 karbonlu bileşiklerdir. Bunların da zincirli, tek halkalı veya çift halkalı olanları ve oksijenli türevleri bulunur (Şekil 7) (BEYER 1976).



(Şekil 7)

1.4. Eterik Yağların Özellikleri

- * Eterik yağlar suda çözünmezler, organik çözücülerde çözünebilirler.
- * Uçucudurlar.
- * Yağimsı karışım olup kâğıt üzerinde hiçbir şekilde yağ lekesi bırakmazlar
- * Kırılma indisleri yüksek, ortalama 1,5'tur.
- * Eterik yağlar, geniş bir alana yayılan optik aktifliğe sahip olup her iki yönde de çevirme gösterirler.
- * Işığa ve havaya karşı hassastırlar. Bu nedenle oksidasyona uğrarlar.
- * Renkleri ise renksizden sarıya veya kahverengiye kadar değişik renklerde bulunurlar.
- * Uçucu yağları tanımak için "Sudan III" boyası kullanılır. Bu boya ile turuncu bir renk alırlar.
- * İslı alevle yanarlar. Eterik yağların fizyolojik önemi tadı ve kokusu ile alakalı iştah açıcı etkisi de bulunmaktadır. Soğan, sarımsak ve turpun sağlığına faydası eterik yağların azot miktarına dayanmaktadır.
- * Uçucu yağların birçoğu zehirli (toksik) etki gösterir.
- * Mukozaları tahriş eder, sinir sistemini uyuşturur.
- * Hoş kokulu uçucu yağlar, suda çözünmezler. Fakat gül suyu ve portakal çiçeği suyunda olduğu gibi yeterli bir miktarda yağ suda çözünebilir, suya yoğun bir koku verebilir.
- * Koku molekülleri uçucu yağların koku merkezinde duyum haline geldikten sonra bir takım davranış ve tepkilerin oluşmasına neden olur. Örneğin duyulan taze ot kokusu, yaprak ve yeşillik kokusu ferahlık verir ve baharı anımsatır. Güzel bir çiçek kokusu da, huzur, mutluluk ve rahatlık duygusu verir (ÇATALTAŞ,1985).

1.5.Eterik Yağların Fonksiyonları

Eterik yağların fonksiyonları konusunda farklı görüşler vardır. Her bitkinin kendine has kokusuna kaynak teşkil eden bazı organik maddeler içeren eterik yağların hayvanları cezp etme ve uzaklaştırma, böylece de polenleşmeyi kolaylaştırma veya hayvan zararlarından koruma işlevi görür. Bunun yanında yapmak yanında, yedek besin, yaralanmalardan koruyucu, hücre sıvısının yoğun evaporasyonunu önleyici vernik görevi yapmak gibi fonksiyonları vardır. Bir çok kimyacı bu görüşü paylaşmakta ve bitkinin gelişmesinin bir sonucu olarak oluştuğu gerekçesiyle de bu tür materyale atık ürün demektedir (TSCHIRCH, 1936; ACAR, 1985'den).

Bazıları ise eterik yağların atık ürün olduğu görüşünü reddederek, bunların indirgeme-yükseltgeme tepkimelerinde aktif rol alan hidrojen verici bileşenleri içerdikleri, bir fonksiyonu olmayan nötral bileşenlerinin de reaksiyonlarda katalizör olarak görev yapabileceklerini ileri sürmüşlerdir (LUTZ, 1940).

Fizyolojistlerin çözmeye çalıştığı bir başka konu da, bitkilerde hangi şartlar altında eterik yağ oluşumunu hangi hücre ve doku kısımlarında depolandığını araştırmaktadır. Bu konuda birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır.

İklim, toprak ve diğer değişkenlerin fizyolojik etkilerini teorik olarak belirleyebilmek çok zor olmakla birlikte, bitkilerin değişik kısımlarında değişik miktarda ve kompozisyonda yağ oluşumuna neden olacak etkinliği olduğu, bu yönde yapılan çeşitli çalışmalarla ortaya konmuştur. Örneğin, Seylan tarçımının (Ceylon cinnamon) kabuğunda sinnamik aldehit, yaprağında eugenol, köklerinde de kamforsa zengin eterik yağ bulunmaktadır. Eterik yağ oluşumu, gölgeye nazaran ışıpta daha çok olmaktadır. Çiçeklenme zamanında yaprak yağı miktarı azalmakta ve çiçeklenme olayında tüketebileceği yargısına varılacak şekilde, alt yapraklardan çiçeklenen kısımlara doğru bir yağ akışı olmaktadır (ACAR, 1985). Bazı hoş kokulu uçucu yağlar çizelge 1.1 de verilmiştir.

Çizelge:1.1 Bazı, Hoş Kokulu Uçucu Yağlar

Yağın adı	Kaynağı	Üretim yöntemi	Bitkinin kullanılan kısmı	Önemli bileşenleri
Defne	Batı Hindistan	Subuharı destilasyonu	Yapraklar	HCN %2-4
Badem, acı	Kaliforniya, Fas	Subuharı destilasyonu	Çekirdekler	Benzaldehid %96-98
Bergamot	Güney İtalya	Presleme	Kabuklar (meyve vb.)	Eugenol %50 Linalil asetat%40, Linalol %6
Kimyon	Kuzey Avrupa, Hollanda	Subuharı destilasyonu	Tohumlar	Karvon %55, d-limonen
Çin tarçını	Çin	Subuharı destilasyonu	Yapraklar ve sürgünler	Sinnamik aldehid %80-90
Sedir ağacı	Kuzey Amerika	Subuharı destilasyonu	Kırmızı özlü odun	Serden, sedral
Tarçın	Seylan	Subuharı destilasyonu	Kabuklar	Sinnamik aldehid %60 Eugenol %8
Sitronella, Java	Java, Seylan	Subuharı destilasyonu	Ot	Geraniol %60-%90, Sitronelal
Karanfil (baharat)	Zanzibar, Madagaskar	Subuharı destilasyonu	Tomurcuklar	Eugenol %85-95
Kişniş	Orta Avrupa, Rusya	Subuharı destilasyonu	Meyve	Linalol, pinen
Ökalyptüs	Kaliforniya, Avustralya	Subuharı destilasyonu	Yapraklar	Sineol (eukaliptol) %70-80
İtır	Akdeniz Ülkeleri	Subuharı destilasyonu	Yapraklar	Geraniol esterleri%30,sitronellol
Yasemin	Grasse, Fransa	Soğuk pomad	Çiçekler	Benzil asetat, linalol esterler
Lavanta	Akdeniz Ülkeleri	Distilasyon	Çiçekler	Linalol
Limon	Kaliforniya, Sicilya	Presleme	Kabuklar (meyve vb.)	d-Limonen %90, sitral %3,5 -5
Portakal, tatlı	Florida, Kaliforniya, Akdeniz Ülkeleri	Presleme ve destilasyon	Kabuklar (meyve vb.)	d-Limonen %90
Nane	Michigan, İndiana	Subuharı destilasyonu	Yapraklar ve toprak üstü kısmı	Mentol %45-90 ve esterler
Gül	Bulgaristan, Türkiye	Subuharı destilasyonu	Çiçekler	Geraniol, sitronellol %75
Sandal ağacı	Mysore, Doğu Hindistan	Subuharı destilasyonu	Odun	Santalol % 90, esterler %3

Çizelge:1.1'in devamı

Yağın adı	Kaynağı	Üretim yöntemi	Bitkinin kullanılan kısmı	Önemli bileşenleri
Nane (filizi)	Michigan, İndiana	Subuharı destilasyonu	Yapraklar	Karvon %50-60
Sümbülteber	Fransa	Enfleruj, çözücü ekst.	Çiçekler	Sümbülteber yağı
Keklik üzümü	Doğu eyaletleri (ABD)	Subuharı destilasyonu	Yapraklar	Metil salisilat %99
Ylang-ylang	Madagaskar, Filipinler	Subuharı destilasyonu, çözücü ekst.	Çiçekler	Esterler, alkoller

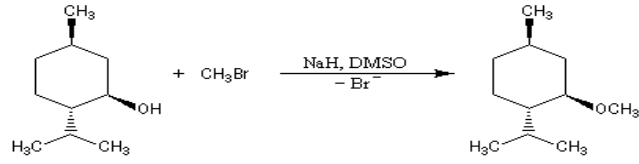
1.6. Eterik Yağların Sınıflandırılması

Hoş kokulu uçucu yağların içeriğinde bulunan bileşikleri şöyle sınıflandırabiliriz.

- ESTERLER: Başlıca Benzoik, Asetik, Salisilik ve Sinnamik Asit.
- ALKOLLER: Linalol, Geraniol, Terpinol, Metanol, Borneol.
- ALDEHİTLER: Sitral, Sitronellal, Benzaldehit, Sinnamaldehit, Kuminik, Aldehit, Vanilin.
- ASİTLER: Benzoik, Sinnamik, Myristik, İzovalerik asitler (serbest halde)
- FENOLLER Eugenol, Timol, Karvakrol.
- KETONLAR: Karvon, Menton, Pulegon, İrone, Fenkon, Tujon, Kamfor, Metil Nonil Keton, Metil Heptenon.
- ESTERLER: Sineol, Evkaliptol, Anetol, Safrol.
- LAKTONLAR: Kumarin.
- TERPENLER: Kamfen, Pinen, Limonen, Fellandren, Serden.
- HİDROKARBONLAR: Simen, Stiren (Fenil Etilen).

Eterik yağların içeriğinde bulunan bazı maddeler sentetik yolla da elde edilebilirler. Bazı maddelerin yapısı ve elde edilme yöntemiyle ilgili aşağıda birkaç örnek verilmiştir.

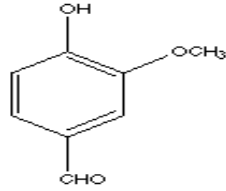
Eterik yağların içeriğinde alkol yapısında olan mentol sentezi şekil 1.2 de verilmiştir.



Şekil:1.2. Mentol Sentezi

Mentol

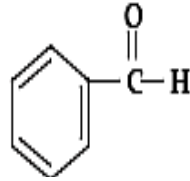
Vanilin'in kimyasal yapısı şekil 1.3 te verilmiştir.



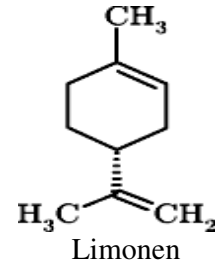
Vanilin

Şekil: 1.3. Vanilin'in Kimyasal Yapısı

Benzaldehit ve limonen'in kimyasal yapısı şekil 1.4. te verilmiştir.



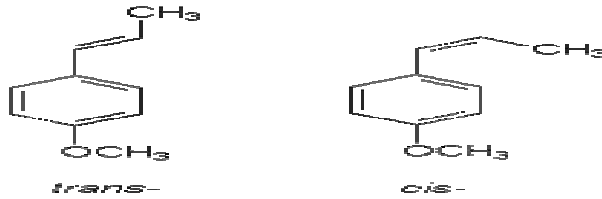
Benzaldehit



Limonen

Şekil: 1.4. Benzaldehit ve Limonen'in Kimyasal Yapısı

Anetol ester sınıfında yer alıp *cis* ve *trans* konumlarının kimyasal yapısı şekil 1.5.te verilmiştir.



Şekil:1.5. Anetol'un *Cis* ve *Trans* konumundaki kimyasal yapısı

Aromatik bitkide kokuyu meydana getiren uçucu yağlar çok sayıda bileşiğin karışımından meydana gelmiştir. Bu sebeple kimyasal yapı bakımından büyük farklılıklar gösterir. Uçucu yağlar bakımından bulunan çeşitli maddeler 4 grupta toplanabilir;

- a) Terpenik Maddeler,
- b) Aromatik Maddeler,
- c) Düz Zincirli Hidrokarbonlar,
- d) Azot ve Kükürt Taşıyan Bileşikler,

Büyük çoğunluğu terpenik maddelerden meydana gelmiştir.

1.7. Eterik Yağları Elde Etme Yöntemleri

1.7.1. Subuharı Damıtması

Su buharı ile damıtma yöntemi en çok kullanılan yöntemidir. Genelde en iyi verim, saf ürün, oldukça basit donanımlı en ucuz üretim bu yöntemle sağlanır. Fakat su buharı sıcaklığında bozulan bileşenleri olan uçucu yağlar, bu yöntemle elde edilemez. Ayrıca suda çözünebilen eterik yağlar da su buharı damıtmasıyla elde edilmez. Çünkü damıtılan yağ su fazından ayrılmaz. Böylece kokulu su elde edilir.

Uçucu yağların elde edilmesinde başlıca 3 tip damıtma yöntemi vardır. Bunlar

- a) Suyla damıtma
- b) Buharla damıtma
- c) Su ve buharla damıtma

a) Suyla damıtma

Kaynamaya dayanıklı olan kurutulmuş bitkisel materyalin damıtılmasında tercih edilen bir yöntemdir. 100 °C'de kaynayan su yardımıyla kaynama noktası çok yüksek olan maddelerin su molekülleri tarafından sürüklenmesi sağlanır. Eterik yağ üretiminde kullanılan imbikler ve laboratuvar tipi clavenger aygıtı bu yöntem esasına göre çalışır. Eterik yağ içeren bitkisel materyal suyla kaynatılır. Genelde 1 hacim materyal için 3 hacim su kullanılır. Kaynatma sırasında su buharı ile uçucu yağ soğutucuya sürüklenir ve buradan yoğunlaşarak toplama kabına birikir. Sudan hafif olan uçucu yağ su yüzeyinde toplanarak ayrı bir kaba alınır (BAYDAR,2005).

b) Buharla damıtma

Taze bitkilerin damıtılmasında kullanılan bu yöntemde; damıtma kazanının ızgarası üzerine konan materyalin içerisinde doğrudan sıcak su buharı geçirilir. Buhar, damıtma kazanının dışında tesis edilen bir buhar kazanından veya basit olarak kazanın altında yakılan ateş ile üretilir. Damıtma işlemi çok hızlı yapıldığından tercih edilen bir yöntemdir. Sıcak su buharı materyalde bulunan yağ keseciklerini patlatır ve uçucu yağları alarak soğutucu ünitesine kadar sürükler. Soğutucu ünitesinde yoğunlaşan ürün toplama kabında aromatik su altta, uçucu yağ üstte kalacak şekilde toplanır. Çoğunlukla aromatik suda uçucu yağ tamamen ayrılmadığı için bu sular ayrı bir kazanda ikinci defa damıtılarak uçucu yağın tamamı alınmaya çalışılır (BAYDAR,2005).

c) Su ve buharla damıtma

Özellikle kaynamaya dayanıklı olmayan hem kuru hem de taze bitkisel materyalin damıtılmasında tercih edilen bir yöntemdir. Diğer damıtma yöntemlerinden farkı, içinde bitkisel materyal olan suyun içine direkt buhar verilerek hem çabuk kaynama sağlanır hem de distilasyon işlemi kısaldır. Materyal içinde geçen buharın aşırı sıcak ve basınçlı olmaması önemli bir husustur. Su buharı ile sürüklenerek soğutucu ünitesine sürüklenen uçucu yağlar yoğunlaşarak damıtık su ile birlikte toplama kabında biriktirilir (BAYDAR,2005).

1.7.2. Uçucu Çözücülerle Özütleme

Dietileter, karbon sülfür, kloroform, petrol eteri, metil klorür, benzen gibi çözücüler özütleme için kullanılır. En çok kullanılan çözücü heksandır. Karbon sülfür hoş olmayan koku bıraktığından, bazen renkli ekstrakt oluşturduğundan ve zehirli olduğundan artık kullanılmamaktadır. Çiçeklerden eterik yağ elde edilirken aşağıda açıklandığı gibi bir işlem yapılır. Çiçekteki eterik yağ ekstraktör denilen silindirik kaplarda ortalama üç kez taze çözücüyle özütlenir (toplam süre 24 saat), çözücü uçurulduktan sonra geriye erimiş mum görünümünde uçucu yağ kalır. “Konkret esans” veya sadece “konkret” adı verilen bir ürün elde edilir. Konkret, içindeki mumları eterik

yağlardan ayırmak için alkolde çözünür. Çözelti 0 °C 'nin altında soğutulduğunda mumlar çöker ve filtre edilerek ayrılır. Uçucu yağların alkol çözeltilerine “absolut esans” veya sadece “absolut” adı verilir (KARADENİZ, 2001).

1 kg çiçekten oda sıcaklığında petrol eteri özütlemesiyle 1,7–2,5 gr gülyacı, 2,0-4,0 gr portakal çiçeği esansı, 1,6 - 2,3 gr yasemin esansı elde edilir.

1.7.3. Uçucu Olmayan Çözücülerle Özütleme

1.7.3.1. Enfloraj (Oda Sıcaklığında Özütleme Absorbsiyon)

Bu proses, destilasyonla doğrudan yağ elde edilemeyen, ince ve duyarlı birkaç tip çiçek (yasemin, sümbülteber, menekşe vb.) için kullanılan, soğuk yağ ile ekstraksiyon şeklindedir. Özellikle yasemin ve sümbülteber, koparıldıktan sonra, canlı kaldıkları sürece parfüm üretmeye (24 saat) devam ederler. Eterik yağ veya esans, özütlemesinde kullanılan kısım saflaştırılır ve 2 kısım domuz yağına 1 kısım donyağı karıştırılır. Koruyucu olarak da % 0,6 benzoin ilave edilen bir karışımdır. Proses, 5 cm yükseklikte, 50 cm uzunlukta, 40 cm genişlikte dört köşe tahtadan yapılan bir çerçeve (kasa) üzerinde gerçekleştirilir. Bu, her iki yüzü de yağ karışımı ile kaplanmış cam bir levha üzerine koyulur. Bu kasalara her 24 saatte bir yeni çiçekler konulur ve eskileri alınır. Bütün bunlar el ile yapılır. Kasalar, hava sızdırmayacak şekilde, üst üste istiflenirler 8 veya 10 haftalık hasat mevsimi sonunda, proses süresince yukardaki karışım çiçek yağı ile doyurulmuş olur. Bu doymuş yağa “pomat” adı verilir. Yağ, cam plakalardan alınır ve parfümü kazanmak için, alkol ile ekstrakte edilir. Alkollü çözeltiyi, çözünmüş olan az miktardaki yağdan kurtarmak için, çözelti soğutulur ve süzülür. Alkollü çözelti ekstraktı ve çözücünün buharlaştırılmasından geriye kalan atık “enfleurage absolute” adını alır. Bu eski maserasyon (bir çözücü içerisinde yatırarak çözmek) prosesinin bir benzeridir.

Verim hem yonteme, hem de yağa bağlıdır. 5 ton ham madde esasına göre verim, 141 gr menekşe yağı ve 815 gr'a. kadar karanfil (baharat) yağı şeklinde değişir (ÇATALTAŞ,1985).

1.7.3.2. Maserasyon –Infuzyon –Sıcak Enfloraj

Bu proste özütleme 50–70 °C’de erimiş halde bulunan bitkisel ve hayvansal katı yağlarla yapılır. Çiçekler çuvallar içinde sıcak yağa batırılır ve 48 saat kadar dinlendirilir (ÇATALTAŞ, 1985)

Özütleme sonrası hidroliz presleme veya santrifüj ile yağ, bitkilerden ayrılır ve tekrar yağa çuvallar batırılır. Bu işlem 10–15 kez yinelenir. Aynı enfloraj uygulanmasında olduğu gibi eterik yağ alkolle yağdan ayrılır. Yağlar sabun üretiminde kullanılır. Bu yöntemle menekşe, gül, portakal çiçeği, inci çiçeği esansları elde edilir.

Enfloraj yöntemiyle elde edilen uçucu yağ verimi çözücü özütlenmesine oranla daha fazladır. Nedeni, enfloraj sırasında enzimlerin etkisiyle parçalanmış ve uçucu yağlara dönüşen glikozitlerin varlığına bağlanmaktadır (KARADENİZ,2001).

1.7.4. Presleme Yöntemi

Makine ile presleme, el ile preslemede elde edilen ürüne yakın bir verim verebilir. El ile presleme proseslerinden sünger prosesi en önemli olanıdır. Çünkü çok yüksek kalitede yağ verir. Bu süreçte meyve parçalara bölünür, kabuğu soyulup düzgün hale getirilir ve birkaç saat suda bırakılır. Soyulmuş her kısmın karşısına bir sünger konularak, sıkılır ve yağ, süngere emdirilir. Bu sünger sonradan zaman zaman sıkılarak yağ alınır ve kuru duruma getirilir. Bu yöntemle, bir kişi günde 680 gr limon yağı üretilebilir. Bu yöntem, özellikle Sicilya’da halen kullanılmaktadır.

Portakal, mandalina, limon, bergamot gibi turunçgil meyvelerinin uçucu yağları preslenerek çıkarılır. Su buharı damıtması güzel kokunun bozulmasına yol açar; bu nedenle uygulanmaz (ÖZKAN 1997).

1.7.5. Süper Kritik (SC) Akışkan Özütleme

Süper kritik akışkanlarla (örneğin CO₂) bitkilerden, gıda maddelerinden doğal ürünlerin özütleme günümüzde giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Kahveden kafeinin

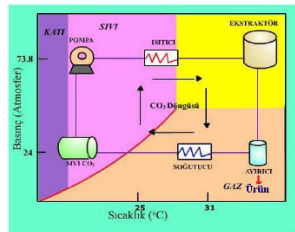
özütlemesi ile ilk kez endüstriyel kullanım alanı bulan bu yöntem hızlı, verimi yüksek, çevre dostu olması, atık bırakmayan ve toksik olmayan CO₂ ile çalışması gibi özellikleri nedeniyle diğer yöntemlerle üstünlüğü olan bir yöntemdir.

200–350 atm basınçta ve 20–80⁰ C arasında değişen sıcaklıkta özütleme yapılır. Bileşenlerin termal bozunmaya uğramayacakları bir sıcaklık seçilir (ANONİM, 2006).

1.7.5.1. Süper Kritik (SC) Akışkan Özütlemenin Çalışma Yöntemi

Süper kritik akışkan ekstartksiyonu çalışma koşulları sistemdeki sıvı CO₂ önce bir pompa ile istenilen basınç değerine ayarlanır. Buradan bir ısıtıcıya gönderilen akışkan, istenilen sıcaklık değerinde ısıtılır. Böylece süper kritik sıcaklık ve basınç değerlerine getirilmiş olan akışkan, sıcaklığı sabit tutulan bir ekstraktöre gönderilir. Ekstraktörde bulunan madde ile temas sonucu SC-CO₂'de çözünen karışım bir ayırıcıya alınır ve basıncı düşürülür. Basıncın düşürülmesi sırasında çözme gücünü kaybeden akışkan üründen ayrılır. Ayırıcıdan alınan CO_{2(g)} geri dönüşümü için bir soğutucuda sıcaklığı düşürülmektedir. Soğutucudan çıkan sıvı CO_{2(g)} tekrar sisteme beslenmek üzere sıvı CO_{2(g)} tüpünden alınan akımla karıştırılır. Elde edilen ürün ya da ürünler ayırıcının altından toplanır.

Hiperbarik olarak da adlandırılan bu yöntem, oldukça pahalı donanıma sahiptir. Ancak, bazı önemli avantajları vardır; daha yüksek verim elde edilir, düşük sıcaklıkta çalıştığından enerji tasarrufu sağlar (ANONİM 2006).



Şekil: 1.6. Faz diyagramı üzerinde süper kritik akışkan özütleme şeması (ANONİM 2006).

1.7.5.2. Süper Kritik Akışkan Ekstarksiyonunun Dezavantajları

Süper kritik akışkanlarla ayırma işlemlerinin yüksek basınçta (200-350 atm) gerçekleşmesinden dolayı yüksek yatırım maliyeti ve yüksek enerji gereksinimi gibi birkaç dezavantajı vardır. Son derece önemli olduğu halde ihmal edilen diğer bir dezavantajı ise en saf CO₂ tüplerinin içeriğinde bile var olan %1-2'lik oksijenin, antioksidanlar gibi oksijene hassas bileşikler ile tepkimeye girip az miktarda da olsa bozunmalarına neden olmasıdır (ANONİM, 2006).

1.8. Menengiç Ağacının (*Pistacia terebinthus*) Botanik Özellikleri

Familya: Anacardiaceae

Diğer İsimleri: Melengiç, Çitlembik ağacı, Çıtlangıç ağacı, Terebentin sakızı ağacı, Yabani fıstık ağacı

Anacardiaceae familyasına ait olan ağaç *Pistacia terebinthus* L., Akdeniz ve Batı Asya'nın tipik bir bitkisidir. Türkiye'nin batı ve güney bölgelerinde yaygın olarak yetişir ve menengiç adıyla bilinir (COULADİS,2004).

Türkiye'de menengiç ağacı, kıyı kesimlerdeki kayalık ve tepelik yerlerde veya Toros dağlarındaki çam ormanlarında, yaklaşık olarak 1600 m'ye kadarki yükseklikte yetişir (BAYTOP, 1984; BAYTOP, 1994). Mart ve nisan aylarında çiçek açan, bir önceki yıla ait sürgünlerde gelişen çiçekler kırmızımsı erguvan renginde; küremsi küçük meyveler ise olgunlaştığında mavimsi yeşil renkte olmaktadır (BAYTOP, 1984; BAYTOP, 1994).

1.8.1. Menengiç Bitkisinin Kullanım Alanları

Türkiye'deki arkeolojik bulgular, menengicin eski çağlardan beri gıda olarak kullanıldığını göstermiştir. Türkiye'nin doğu bölgelerinde menengiç esansı sabun üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Meyveler iştah açıcı olarak özel köy

ekmeklerinde, kahve ve çay şeklinde tüketilmektedir. Halk tıbbında meyve ve yapraklar mide rahatsızlığına iyi geldiği, romatizmaya ve öksürükte de kullanıldığı bildirilmektedir (WALHEİM, 1981; BAYTOP, 1984, 1989). Ülkemizde üç tür pistacia (P. Lentiscus (L.), P. Terebinthus (L.), P.Vera) yetişmektedir. (KORDALİ, 2003). Ayrıca pistacia lentiscusun reçinesi, antioksidan ve antimikrobiale özellikleri taşımaktadır. Menengiç reçinesinden çıkan epilupeol antiviral etkiye sahiptir (KORDALİ, 2003). Dünyanın değişik yerlerinde menengiç ağacının farklı organlarından çok yönlü yararlanılmaktadır. Pistacia lentiscusun meyvesinin kabukları İspanya'nın bazı bölgelerinde hipertansiyona karşı halk ilacı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde ise menengiç bitkisi aşılama yöntemiyle Antep fıstığına dönüştürülmektedir.

1.9.Mersin Ağacının (Myrtus communis) Botanik Özellikleri

Almanca: Myrte, Brautmyrte Fransızca: Myrte (commun) Arapça: Hadass
Türkçe: As, Asmar, Mort, Murt, Sazak ağacı Sıçankulağı otu, Murt, Hambeles

Anayurdu Amerika, Avustralya ve Yeni Zelanda'dır. Mersingiller ailesinden olup 1000 kadar farklı türü vardır. Ege, Karadeniz ve özellikle Akdeniz kıyılarında kendiliğinden yetişir. Mayıs-haziran ayları arasında, beyaz renkli çiçekler açan, 1-3 m boylarında, yapraklarını dökmeyen, maki görünümüne bir ağaçtır. Üst yüzeyinde pek çok saydam nokta (yağ bezeleri) bulunan yaprakları sert, kenarları düz, küçük, üzeri koyu yeşil, altı daha açık yeşil ve tam ortası boydan boya çizgili olur. Yapraklar kısa saplı, yeşil renkli, oval şeklindedir ve üzerinde salgı bezleri bulunur. Yaprakları hoş kokuludur. Bitki, döktüğü tohumlarla kendiliğinden çoğalır ya da gövde çelikleriyle üretilir. Yapraklarında ve çiçek dallarında reçine, A vitamini, uçucu yağ, şeker, sitrik asit, tanen, terpen, 1,8 sineol, mirtol, pinen gibi maddeler vardır. Adana-Hatay taraflarında hambeles, Mersin yöresinde murt, diğer yörelerde mersin denilen meyveleri nohut büyüklüğünde, beyaz üzerine morumsu siyah lekeliidir. Meyvenin ortalarında çok miktarda incir çekirdeğinden biraz irice olan hafif kekremsi çekirdekleri mersin bitkisinde yeme zevkini azaltır (ÇAKİR, 2003).

1.9. 1. Mersin Ağacının Kullanım Alanları

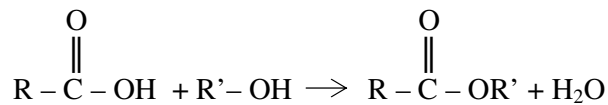
Mersin ağacının yaprakları ve meyveleriden elde edilen uçucu yağlar; kabız yapıcı ve mikrop öldürücüdür. Ayrıca iştah açıcı etkisi vardır. Bu sebeple ağız ve boğazın mikrobik hastalıklarında gargara olarak, idrar yolu iltihaplarında içilmek suretiyle, basit yaralarda ise pansuman için kullanılabilir. Mersin suyu ter kokularına karşı iyi bir deodoranttır (ASIMGİL, 1999). Saçları boyamada kullanılır. Antiseptik özelliği de vardır. Mersin bitkisinin dalları gölgelik yapımında, süslemede, kesme çiçek tanziminde kullanılır. Gıda ve parfümeri sanayisinde kullanılan önemli bir ham maddedir (ÇAKİR, 2003).

Taze yapraklarından, su buharı damıtması ile “Mersin Esansı” elde edilir. Eterik yağ renksiz, akıcı ve hoş kokuludur. Yaklaşık 100 kg yapraktan 300 gr esans elde edilebilir (ANONİM 2006). Halk tıbbında şeker hastalığına karşı da (günde 10 damla) kullanılmaktadır. Mersin meyveleri uçucu yağ olarak mirtenol, 1,8 sineol, terpen, tanen, şeker ve organik asit içerirler. Antiseptik özelliği de bulunan meyveler birkaç gün bozulmadan bekleyebilir.

1.10. Esterleşme

Gaz kromatografisi cihazında uçucu hale getirilmiş organik maddelerin analizi yapılır. Bu yüzden yağların ya da yağ asitlerinin esterleştirilmesi gerekmektedir.

Esterleştirme; Alkol ile karboksillik asitin reaksiyonu sonucu bir su molekülünün ayrılması ile gerçekleşir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Menengiç Bitkisi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Pistacia türlerinin uçucu yağ bileşimiyle ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır.

PAPAGEORIOU ve ark. (1999), *Pistacia terebinthus* var *chia* (*P. Lentiscus* var. *Latiflius*) reçinesinin uçucu yağında temel bileşenler olarak α pinen, β - pinen, sabinen ve terpinen-4-ol tespit etmişlerdir.

TÜMEN ve ark. (1996), *Pistacia terebinthus* bitkisinin Türkiye orijinli olanını çalışmışlardır. Uçucu yağında temel bileşenler olarak α - pinen, limonen ve kamfen bulmuşlar.

KÜSMENOĞLU ve ark.(1995), *P. Vera* meyvesinin taze kabuğun uçucu yağında ise ana bileşen olarak α - pinen, terpinolen ve limonen saptamışlardır. *P. Vera* olgun taze meyve kabuklarının (perikarp+mezokarp) uçucu yağında önemli bileşenler olarak α - pinen (%54,4), terpinolene (%18,9), limonen (%6,6) ve δ -3-carene (%4,0) saptamışlardır.

M. COULADIS ve ark. (2004), Türkiye’de yabani olarak yetişen menengiç ağacının genç sürgün, çiçek, ham ve olgun meyvelerinin uçucu yağ içerikleri ve bileşenlerini saptamışlardır. Uçucu yağlarda bazı bileşikler için önemli kalitatif ve kantitatif farklılıklar bulmuşlardır. Menengiç (*Pistacia terebinthus*) ağacının genç sürgün, çiçek ham meyve ve olgun meyvesinde sırasıyla %0,74, %0,54 ve %0,73 uçucu yağ bulmuşlardır. Uçucu yağlarda GC-MS ile teşhis edilen bileşen sayısı aynı sırayla 32, 53, 51 ve 48’dir. Sürgünde; *p*-simen, *trans* verbenol ve karyofilen oksit, çiçekte; germakren D, α - pinen ve limonen, ham meyvede; limonen, α - pinen ve terpinolen limonen, olgun meyvede; α - felandren ve terpinolen uçucu yağlarının sırasıyla bileşenlerini elde etmişlerdir.

Çizelge 2.1’de Menengiç’in Genç Sürgün, Çiçek, Ham Meyve, Olgun Meyvenin % bileşenleri (M. Couladis ve ark. 2004) ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge: 2.1 Menengiç'in Genç Sürgün, Çiçek, Ham Meyve, Olgun Meyvenin % bileşenleri (M. Couladis ve ark. (2004))

RI	Bileşen (%)	Genç sürgün	Çiçek	Ham meyve	Olgun meyve
923	trisiklen	tr*	tr	tr	tr
936	α -pinen	5.3	12.4	15.6	5.3
949	kamfen	2.2	2.2	4.3	0.7
980	β -pinen	1.4	8.0	11.5	22.5
998	mirsen	-	0.7	1.6	1.9
1005	α -felandren	-	4.3	5.4	11.4
1022	<i>p</i> -simen	27.3	-	-	-
1028	limonen	3.0	9.4	34.2	32.8
1048	(<i>E</i>)- β -osimen	-	0.2	0.7	1.8
1059	γ -terpinen	tr	1.0	0.4	0.5
1086	terpinolen	tr	0.8	6.9	7.0
1098	linalool	-	tr	0.5	1.0
1121	α -kamfolenal	4.2	-	-	-
1136	<i>trans</i> -sabinol	3.8	-	-	0.3
1146	<i>trans</i> -verbenol	8.8	-	-	-
1148	kamfor	-	tr	tr	0.2
1160	borneol	-	tr	1.0	1.2
1172	terpinen-4-ol	6.0	3.8	tr	0.7
1180	<i>p</i> -metil asetofenon	2.0	-	-	-
1183	<i>p</i> -simen-8-ol	4.6	-	-	-
1187	α -terpineol	-	tr	1.4	1.6
1192	mirtenal	1.7	-	-	-
1194	mirtenol	tr	tr	tr	tr
1203	verbenon	5.7	-	-	-
1214	<i>trans</i> -karveol	1.0	tr	tr	tr
1239	karvon	tr	tr	tr	-

Çizelge: 2.1 (devamı)

1249	piperiton	tr	tr	tr	tr
1282	bornil asetat	6.6	0.8	tr	tr
1290	<i>trans</i> - verbenil asetat	tr	-	-	-
1295	karvakrol	tr	tr	tr	tr
1349	α -kubeben	-	0.6	tr	tr
1373	α -kopaen	-	0.7	0.4	1.4
1382	β -bourbonen	-	tr	tr	tr
1388	β -kubeben	-	tr	tr	0.2
1416	(<i>E</i>)-karyofilen	tr	8.9	3.3	1.6
1430	β -gurjunen	-	0.2	tr	tr
1436	aromadendren	tr	tr	tr	tr
1438	α -humulen	-	2.3	1.5	0.8
1478	germakren D	tr	19.9	3.5	4.6
1483	β -selinen	-	tr	tr	tr
1488	<i>cis</i> - β -guaaien	-	tr	0.4	-
1492	α -selinen	-	0.9	tr	tr
1494	bisiklogermakren	-	1.3	tr	tr
1496	α -muurolen	-	0.9	0.5	tr
1503	α -bulnesen	-	0.4	-	tr
1508	γ -kadinen	-	0.7	0.6	tr
1522	δ - kadinen	-	6.6	2.4	1.2
1531	kadina-1,4-diene		0.6	tr	-
1535	α -kadinen	tr	0.2	tr	tr
1546	elemol	tr	0.4	tr	0.3
1552	germakren B	tr	tr	tr	tr
1559	kalakoren B	tr	tr	tr	-
1562	(<i>E</i>)-nerolidol	tr	tr	tr	tr
1578	karyofilen oksit	7.1	0.6	tr	tr
1593	guaiol	-	tr	tr	tr
1621	10- <i>epi</i> - γ -eudesmol	-	1.9	tr	tr
1632	γ -ödesmol	-	tr	1.0	tr
1643	<i>epi</i> - α -muurolol	-	2.3	tr	tr
1649	β -ödesmol	-	0.4	tr	-
1654	α - ödesmol		tr	0.9	tr
1655	α -kadinol	-	2.7	tr	tr
1676	apiol	-	tr	-	-
	Toplam	90.7	96.1	98.0	99.0

*iz (< 0.1%)



Şekil:2.1. Menengiç ve mersin bitkilerinin kuru yaprakları,

DUNG ve ark. (2000), Vietnam’da yetişen *P. weinmenifolia*’nın yaprağın uçucu yağında bulunan başlıca bileşenlerin, α -pinen (%38,8), mirsen (%17,4), β -pinen (%8,1), kamfen (%5,2), α -terpineol (%2,7) olduğunu saptamışlardır.

RANT WYLLİE ve ark.(1990), *P.lentiscus*’un meyvenin, uçucu yağında ise ana bileşenlerin mirsen, α - pinen, limonen ve β -pinen olduğunu saptamışlardır.

M.E. DURU ve ark. (2002), *Pistacia* türlerinin eterik yağlarının kimyasal bileşenlerini ve antifungal etkilerini incelemişlerdir. *Pistacia vera*, *pistacia terebinthus*, *pistacia lentiscus* yapraklarından eterik yağları ve kimyasal içeriklerini GC-MS ile analizlerini yapmışlardır. Analiz sonucuna göre α -pinene, β -pinene, limonene, terpinen-4-ol ve α -terpineol bileşenlerini bol miktarda bulmuşlardır. Ayrıca menengiç türlerinin antifungal etkilerini incelemişlerdir. Bu bitki türlerinden reçinelerini elde edip antifungal etkilerinde *R.solani* bakterisinin büyük ölçüde engellediğini bulmuşlar.

Çizelge 2.2 de Menengiç bitkisinin türlerinin eterik yağ bileşenleri (M.E.Duru ve ark. 2002) verilmiştir.

Çizelge: 2.2. Menengiç bitkisinin farklı türlerinin eterik yağ bileşenleri
(M.E.Duru ve ark. 2002)

Bileşikler	RI	A%	B%	C%	D%
Trisiklen	865	-	-	2,3	-
Sitiren	871	0,3	-	1,2	-
α -Tujen	888	1,5	-	-	-
α -Pinen	918	29,2	1,7	4,2	21,7
Kamfen	931	8,3	0,7	1,0	0,4
β -Pinen	968	2,2	2,5	1,9	38,7
Okt-1-en-3-ol	992	-	-	-	tr
Mirsen	994	-	tr	-	-
n-Dekan	1000	-	0,9	-	-
α -Fellandren	1002	2,2	1,1	-	-
α -Terpinen	1006	3,7	3,8	0,6	-
<i>p</i> -Simen	1029	-	tr	tr	tr

Çizelge: 2.2 nin devamı

Limonen	1037	12,4	4,8	10,6	3,8
1,8 Sineol	1051	-	3,1	-	-
γ -Terpinen	1060	-	9,3	0,6	tr
Terpineolen	1080	-	tr	-	tr
<i>p</i> -Simenen	1088	-	-	0,7	-
α , <i>p</i> -Dimetilsitiren	1092	4,6	-	-	-
Linalol	1098	1,1	tr	2,0	-
n-Undekan	1100	0,4	3,3	2,5	0,8
n-Nonanal	1112	-	1,9	-	3,5
2-Hidroksimetilbenzoat	1116	0,7	0,4	1,8	-
Pinokarveol	1118	-	-	0,8	0,6
İsopinokarveol	1119	-	-	1,6	-
(<i>Z</i>)-Verbenol	1120	-	tr	-	-
(<i>E</i>)-Verbenol	1121	-	tr	-	-
Kamfur	1122	1,8	-	-	-
Pinokarvon	1128	0,3	-	-	5,3
Borneol	1135	1,1	0,4	1,6	2,9
Terpinen-4-ol	1142	1,7	33,7	29,9	0,6
<i>p</i> -Simen-8-ol	1145	0,2	-	-	-
α -Terpineol	1154	9,6	8,1	11,6	1,9
Dihidrokarveol	1155	-	-	tr	tr
Mirtenol	1157	-	0,5	1,5	1,9
Verbenon	1161	-	0,9	1,1	2,2
(<i>Z</i>)-Karveol	1167	-	tr	1,0	0,6
Karvon	1175	-	0,5	0,6	tr
Kuminaldehit	1177	-	-	-	-
Karvakrol metil eter	1179	tr	-	0,5	-
Piperiton	1180	0,9	-	-	-
Geraniol	1188	1,7	-	-	-
(<i>E</i>) Mirtanol	1189	-	tr	tr	0,5
Geranial	1191	tr	0,5	tr	tr
Bornil asetat	1198	4,4	tr	-	2,6
Timol	1200	0,4	-	-	2,4
Metilheptanoik asit	1204	0,4	tr	-	-
Karvakrol	1205	-	-	-	1,8
n-Tridekan	1206	-	-	-	1,5
<i>p</i> -Simen-7-ol	1209	-	tr	-	-
α -Kubeben	1213	0,3	0,5	0,6	-
(<i>Z</i>)-Karvil asetat	1215	-	tr	tr	-
α -Yılanen	1219	-	-	tr	4,0
α -Longipinen	1221	2,1	tr	-	-
β -Borbonen	1224	-	-	tr	-
n-Tetradekan	1226	-	-	-	tr
β -Karyofilen	1235	tr	3,2	3,2	-
α -Guainen	1239	-	-	-	0,5

Çizelge: 2.2.(devamı)

Aromadentrien	1243	-	0,5	0,8	-
n-Nonanoik asit	1244	2,4	-	-	-
Geraniil aseton	1250	0,3	1,1	1,1	-
Germakren-D	1253	tr	2,0	0,7	1,8
Mirstik	1256	tr	-	-	-
(Z)-Kalamenen	1260	0,5	2,3	0,8	tr
(E)-Nerolidol	1271	0,4	-	tr	-
Ledol	1273	2,1	-	1,0	-
(Z)-3-Hek-1-enil benzoat	1278	-	0,9	6,7	-
Spatulenol	1282	1,4	4,6	-	-
β -Karyofilen oksit	1285	-	0,8	0,8	-
Kedrol	1284	0,7	0,8	0,8	-
n-Hekzadekan	1286	-	-	-	tr
6-Hidroksi-3-hek-1-enil-Benzoat	1287	0,2	-	-	-
Kubenol	1288	-	0,6	tr	-
T-Kadinol	1293	-	0,9	tr	-
δ -Kadinol	1293	-	1,2	0,9	-
8-Sedren-13-ol	1299	-	0,6	0,8	-
Fenil metil benzoat	1300	-	-	0,6	-
Farnesol	1308	0,2	-	-	-
Farnesil aseton	1313	-	0,5	0,6	-
Hekzahidrofarnesil aseton	1330	tr	tr	tr	-
2-Hidroksi-1-dekanil benzoat	1335	-	-	-	tr
Hekzadekanoik asit	1340	tr	tr	tr	-
Monoterpen hidrokarbon		59,5	23,9	21,3	64,6
Oksijen monoterpenler		22,6	47,7	51,6	19,1
Seskiterpenlerhidrokarbonlar		2,9	8,5	7,1	6,3
Oksijen seskiterpenler		4,6	9,5	4,3	-
Aromatikler		6,5	1,3	11,6	4,2
Alifatikler		3,8	7,7	4,2	5,8

A: Pistacia veranın yapraklarının eterik yağı

B: Pistacia terebinthus yapraklarının eterik yağı

C: Pistacia lentiscus yapraklarının eterik yağı

D: Pistacia lentiscus reçinesi

2.2. Mersin Bitkisi İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

PAOLA MONTORO ve ark., (2005) Berries'in kullanım alanlarını saptamışlardır. Elektrosprey kütle spektrumu ile sıvı kromatografisiyle mersin bitkisinin içeriğini incelemiştir. Sonuç olarak beş antosiyanin glukozit ve dört antosiyanin arabinosit bileşiklerini karakterize ederek açık formüllerini çizmişlerdir. Fakat Myrtus Communis bitkisinin meyvelerindeki bileşenlerin geometrik şekillerini bulamamışlardır. İtalya'da Myrtus Communis L. meyvelerinin kantitatif bileşiklerinin farklı geometrik grafiksel alanlarını çizmişlerdir.

YADEGARİNİA D. ve ark., (2006). Myrtus Communis L. Eterik yağlarının biyokimyasal aktivitelerini incelemiştir. Myrtus Communis bitkisinin içeriğinde bulunan eterik yağlardan 32 tane bileşen elde etmişlerdir. Mentha piperita bitkisinde bulunan eterik yağların iyi bir antimikrobiyal etki gösterdiklerini saptamışlardır. Myrtus Communis ve Mentha piperita bitkilerinin eterik yağları antioksidant etkilerini test ettiklerinde olumlu sonuçlar bulmuşlardır.

Çizelge: 2.3'de Mersin yapraklarının eterik yağ bileşenleri (Yadegarinia D. ve ark. 2006) ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge: 2.3 Mersin yapraklarının eterik yağ bileşenleri (Yadegarinia D. ve ark. (2006)).

Bileşenler	RI	%
Isobütil isobütrat	892	0,8
α - Tujen	922	0,3
α - Pinen	931	29,1
Sabinen	971	0,6
Mirsen	981	0,2
δ - 3-Karene	998	0,2
p - Simene	1013	0,3
Limonen	1025	21,5
1,8 Sineol	1028	17,9
(E) –Osimen	1038	0,1
γ – Terpinen	1051	0,6
Terpinolen	1082	0,3
Linalool	1089	10,4
α - Kamfolenal	1122	0,03
Trans- Pinokarveol	1130	0,07
δ - Terpeneol	1154	0,09
Terpinene-4-ol	1169	0,5

Çizelge: 2.3 (devamı)

α -Terpinolen	1180	3,17
<i>Trans</i> -Karveol	1213	0,4
<i>Cis</i> - Karveol	1217	0,07
Geraniol	1247	1,1
Linalil asetat	1248	4,8
Metil geranat	1310	0,2
α -Terpinil asetat	1342	1,3
Neril asetat	1351	0,09
Metil eugenol	1369	1,6
β - Karyofillen	1430	0,2
α - Humulen	1463	0,2
Spatulenol	1562	0,07
Karyofilleneb epoksit	1586	0,1
Humulene epoksit II	1608	0,08
Asetosikloheksandion (2)	1704	0,4

- RI: Alıkonma indeksi

CAKİR A., (2003). Türkiye deki *Myrtus communis* L. ve *hippophae rhamnoides* L. (sea buckthorn) meyvelerinin eterik yağı ile yağ asitlerinin bileşimlerin analizini GC-MS ile gerçekleştirdi.

2.3. Yağ Asitleri Metil Esterlerinin Hazırlanması Konusunda Yapılmış Çalışmalar

EDER (1992), BF_3 -metanol, azometan, H_2SO_4 -metanol, HCl -metanol ve kuarterner amonyum hidroksiti esterleşme reaktifi olarak kullanmıştır.

VAN WINJNGAARDEN (1967), yağ asitleri metil esterlerin hazırlanmasında NaCl çözeltisi eklemeyen önce 2 cm^3 heptan ekleyerek yarı yarıya metanol kullanarak METCALFE yöntemini değiştirmiştir. Bu yöntemle elde edilen sonuçlar Amerikan yağ kimyagerler topluluğu (A.O.C.S)'un H_2SO_4 metanol yöntemi ile elde ettikleri sonuçlarla aynı olduğunu bildirmiştir (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

CHRISTOPHERSON ve GLASS (1969), yağ asitleri metil esterlerini hazırlamak için petrol eteri içinde çözünmüş örneğe 2 M metanolik baz eklenmesiyle metil esterlerin 20 saniyede esterleşebileceğini ve hemen analizlerinin yapılabileceğini bildirmiştir. Ayrıca serbest yağ asitleri miktarının fark edilebilir düzeyde olması halinde

5 hacim %10'luk metanolik HCl çözeltisinin kullanımıyla esterleşmenin gerçekleşebileceğini bildirmişlerdir. (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

MITCHELL ve ark. (1940), yağ asitleri metil esterlerinin hazırlanmasında bor triflorürün kimyasal tepkimesi açıklanmış ve bu reaktifle kaynatılmış yağ asitlerinin 2 dakikada esterleştiği ve bu esterlerin gaz kromatografik analizlerinin yapılabileceğini bildirmişlerdir. (SHEPPARD ve IVERSON, 1975).

CHRISTIE (1982), BF_3 'ün toksik ve kullanma süresinin sınırlı olmasını BF_3 -metanol yöntemi için bir dezavantaj olarak göstermiştir. Kullanım süresi dolmuş ve çok derişik reaktifin kullanımının doymamış yağ asitlerinin kaybına neden olacağını bildirmiştir. Ayrıca yağların yağ asitleri bileşimlerinin bu yöntemle esterleştirilerek gaz kromatografi cihazında rutin olarak analizlerinin yapılabileceğini bildirmiştir (EDER,1995).

3.MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmamız kapsamında toplanan mersin, menengiç meyve ve yapraklarından, laboratuvar koşullarında meyvedeki ve yapraklardaki sabit ve eterik yağlar soxhlet ve clavenger cihazlarıyla elde edildi.

Eterik yağların gaz kromatografi cihazında analizleri yapıldı. Bunun yanında soxhlet cihazında meyvelerden izole edilen sabit yağlar ise BF₃-metanol yöntemi ile esterleştirilerek yağ asitleri elde edildi. Daha sonra da bunların GC-MS cihazı ile analizleri yapıldı.

Ayrıca headspace GC-MS ile meyve ve yapraklar hiçbir işleme tabi tutulmadan içerdikleri bileşenlerin analizi yapıldı. Headspace cihazının fırın sıcaklığı 80 °C, GC-MS analize başlama sıcaklığı 50 °C'dir.

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

n-Hekzan	(C ₆ H ₁₄ Merck, 1.04367.2500)
n-Hekzan	(C ₆ H ₁₄ Teknik)
Metil alkol	(CH ₃ OH Teknik)
% 20 BF ₃ - Metanol Kompleksi	(Merck, 8.011663.0500)
Sodyum sülfat	(Na ₂ SO ₄ , Merck, 1.06649.1000)
Sodyum klorür	(NaCl, Merck, 1.06404.1000)
Sodyum hidroksit	(NaOH, Merck. 1.06495.1000)
Etil alkol	(C ₂ H ₅ OH Teknik)
Dietil eter	(C ₄ H ₁₀ O, Merck, 1.00921.5000)

3.1.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Clavenger	(Uçucu yağ miktar tayin cihazı)
Isıtıcı	(Arçelik)
Öğütücü (Blender)	(Arçelik, ARK 51 HB El mikseri)
Rotary evaporatör	(Büchi, R- 3000 model)
Soxhlet Cihazı	(Gerhardt, Bonn 472178)
Gaz kromatografi cihazı	(HP – 6890)

3.1.3. Gaz Kromatografisi

Kromatografi karışımların ayrılması için kullanılan bir yöntemdir. Kendisi veya bir türevi buharlaşabilen maddelerden oluşmuş kompleks organik sistemlerin, metal-organik maddelerin ve biyokimyasal sistemlerin ayrımında çok önemli bir yer tutar.

Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır. İki faz bulunmaktadır. Birincisi yarıçapı küçük, uzun bir boru içine yerleştirilmiş bir maddeden meydana gelen sabit faz buna “kolon” denir. İkincisi sabit faz, içindeki geniş yüzeyli madde arasından kolaylıkla geçebilen hareketli fazdır.

Gaz kromatografisi ikiye ayrılır.

- 1- Gaz-katı kromatografisi (GCS)
- 2- Gaz-sıvı kromatografisi (GCL)

Gaz–katı kromatografi katı bir durgun faz üzerinde fiziksel adsorbsiyon sonucu analitlerin alıkonmasını temel alır.

Gaz kromatografi cihazlarında taşıyıcı olarak kullanılan inert gazlar, genellikle helyum, hidrojen ve azottur.

Gaz kromatografisine konan numune içindeki maddeler, azot, helyum gibi özel bir gaz sabit faz ile sürüklenir. Numune içindeki maddeler sabit fazla aralarındaki ilgiye göre az veya çok tutunurlar. Taşıyıcı gaz detektöre, oradan da atmosfere atılır. Gazların sabit fazla hareketli faz arasında dağılmalarında, çözünürlük, bağlanma, adsorplanma, moleküller süzülebilme gibi olaylar olabilir (GÜNDÜZ, 1993).

3.1.4. Gaz Kromatografisinin Çalışma Koşulları

Gaz kromatografi: Hewlett Packard, HP 6890

Otomatik Enjektör: Hewlett Packard, HP 18593B

Dedektör: Mass selective detector (MSD)

Taşıyıcı gaz: He

Kolon: HP5-MS (uçucu yağ kolonu)

Süre: 73,33 dk

Split oranı: 10:1

Sıcaklık programı: Başlangıç sıcaklığı 60⁰ C, ısıtma hızı 3⁰ C/dak çıkılan en yüksek sıcaklık 280⁰ C'dir.

3.1.5. Sıcaklık Programlanması

Sıcaklık programlanmasında başlangıç sıcaklığı olarak kaynama noktası en düşük olan bileşenin kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklık noktası seçilir. Sonlanma sıcaklığı olarak da kaynama noktası en yüksek olan bileşenin kaynama noktası seçilir. Bu sıcaklıkta kullanılan sabit faz dayanabileceği max. sıcaklık göz önünde bulundurularak seçilir (ERDİK, 1987).

En az hata ile çalışabilmek için 0,1⁰ C duyarlıkla kontrol edilmesi gereken bir başka önemli parametre, kolon sıcaklığıdır. Bu nedenle kolon sıcaklığı kontrol edilebilen bir bölmeye yerleştirilir.

Kolon sıcaklığı seçiminde sabit fazın en yüksek çalışma sıcaklığı göz önüne alınır ve hiçbir şekilde bu sıcaklığın üzerine çıkılmaz.

Çok geniş bir kaynama noktası aralığındaki numuneler için sıcaklık programlanması gerekir. Sıcaklık programlanmasında kromatografik ayırım devam ederken kolon sıcaklığı sürekli ve basamaklar halinde artırılır.

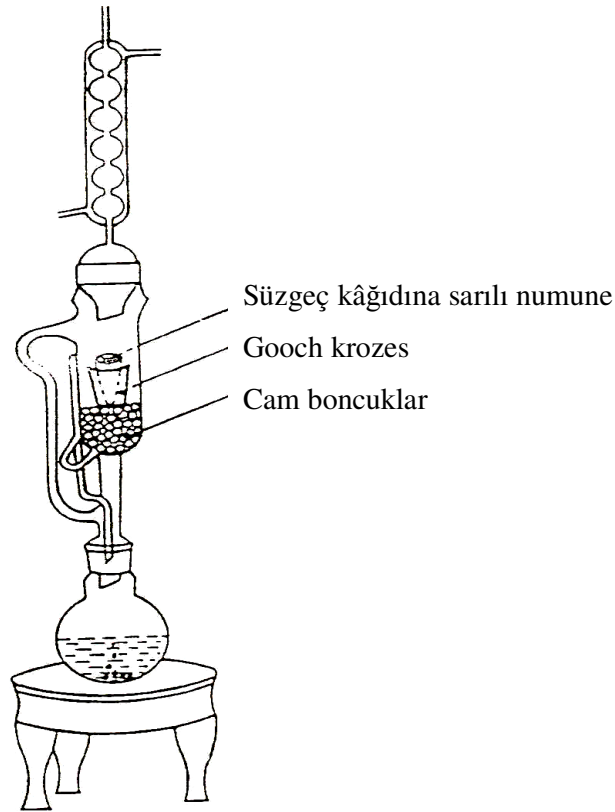
3.2. Bitkilerden Sabit Yağların Alınması

Menengiç bitkisinin kurutulmuş yaprakları ince ince doğrandı. Sabit yağlar Soxhlet cihazında hekzan fazına alındı. Hekzanlı sabit yağ karışımı, döner buharlaştırıcıdan geçirilerek hekzan uçuruldu. Geri kalan madde ise sabit yağdır.

Mersin bitkisinin yapraklarında bulunan sabit yağlarda soxhlet cihazıyla aynı yöntemle elde edildi.

Benzer şekilde kurutulmuş menengiç meyvesi de öğütülerek soxhlet cihazında hekzan varlığında sabit yağ elde edildi.

Elde edilen sabit yağlar BF_3 -metanol yöntemi ile esterleştirildi. Daha sonra da GC-MS cihazı ile analizi yapıldı.



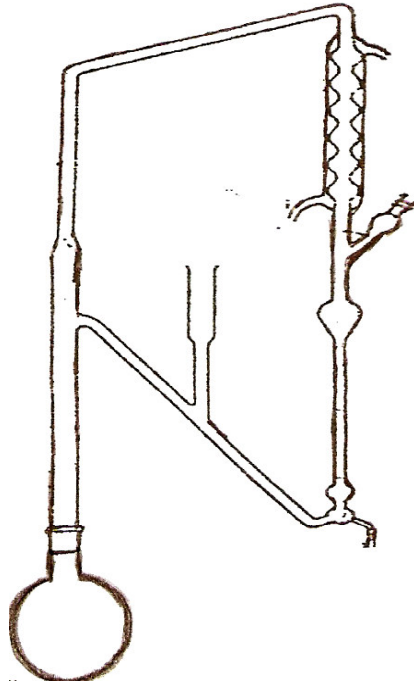
Şekil: 3.1. Soxhlet cihazı

3.3. Bitkilerden Eterik Yağların Alınması

Menengiç ve mersin bitkilerinin meyve ve yaprakları Hatay yöresinde yetişen bitkilerden toplandı. Örnekler güneş görmeyen bir ortamda kurutuldu.

Uçucu yağların eldesi:

Kurutulan örnekler 1,0 mm delik çaplı elekten geçebilecek büyüklükte öğütüldü. Her bir örnek clevenger cihazıyla su çözücüsü varlığında 3–4 saat damıtıldı. Elde edilen eterik yağların suda çözünmeyen kısımları, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Suda çözünen eterik yağlar ise eter çözücüsüyle ekstrakte edildi. Elde edilen yağlar GC-MS cihazıyla analiz edildi.



Şekil: 3.2. Clevenger cihazı

3.4. BF₃-Metanol Yöntemi ile Metil Esterlerin Hazırlanması

Bitkilerden elde edilen sabit yağdan 1 g alınır. Numune üzerine 10 ml, 0,5 M'lık metanollü NaOH çözeltisi eklenerek kaynatılır. Kaynatma işlemine yağ damlacığı kalmayınca kadar devam edilir. Daha sonra geri soğutucunun tepesinden 10 ml % 20'lik BF₃-metanol kompleksi eklenerek geri soğutucu altında 2 dakika kaynatılır. Karışıma geri soğutucunun tepesinden 10 ml n-hekzan ilave edilir. Bir dakika daha kaynatılır. Isıtma işlemi durdurularak balon oda sıcaklığına kadar soğutulur. Fazların ayrılması için çözelti NaCl ile doyrulur.

Üstteki n- hekzan fazından 1 cm³ alınarak gaz kromatografisi cihazında analiz yapılır (TS, 1985).



3.5. Yağ Asitlerinin Belirlenmesi

Gaz kromatografi cihazında çalışılan örneklerin miktar tayininde değişik yöntemler uygulanmaktadır. Çalışmamızda GC-MS cihazında elde edilen bütün yağ asidi metil esterlerinin analizleri yapıldı. GC-MS cihazının kütüphanesinde (WILLEY) bulunan yağ asidi metil esterlerinin verileri örneklerimizdeki yağ asidi metil esterleri ile karşılaştırılarak tanımlandı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Materyal ve metot bölümünde ayrıntılı olarak açıklandığı üzere Hatay yöresinde yetişen menengiç ve mersin bitkilerinin meyve ve yapraklarındaki sabit ve eterik yağlar elde edildi.

Literatürde bu tür maddelerden eterik yağların elde edilmesinde genellikle clavenger cihazı kullanılmıştır. Oysa biz bu çalışmada;

1- Clavenger

2- Soxhlet

3- Headspace - GC-MS yöntemlerini kullandık.

Bu yöntemler sırasıyla aşağıda açıklanmış ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

1-Clavenger Cihazı

1.1 Menengiç

1.1.1 Menengiç yaprağının içeriğinin belirlenmesi:

Menengiç yaprağından elde edilen ürün, bölüm 3.1.4’de anlatıldığı gibi GC-MS ile analiz edildi.

Literatür ile karşılaştırıldığında hemen hemen benzer bileşenler bulundu. Eterik yağ % bileşenlerinin farklı değerlerde olması iklim koşulları ve yöre etkisinden kaynaklanmış olabilir. Bu çalışmamızda uygun yöntemi belirlemenin yanı sıra yöremizde yetişen bitkinin % bileşen olarak eterik yağ içeriğini tespit etmeye çalıştık. Yöremizde yetişen menengiç bitkisinin eterik ve sabit yağ bakımından zengin bir içeriği vardır (Bkz. çizelge 4.1)

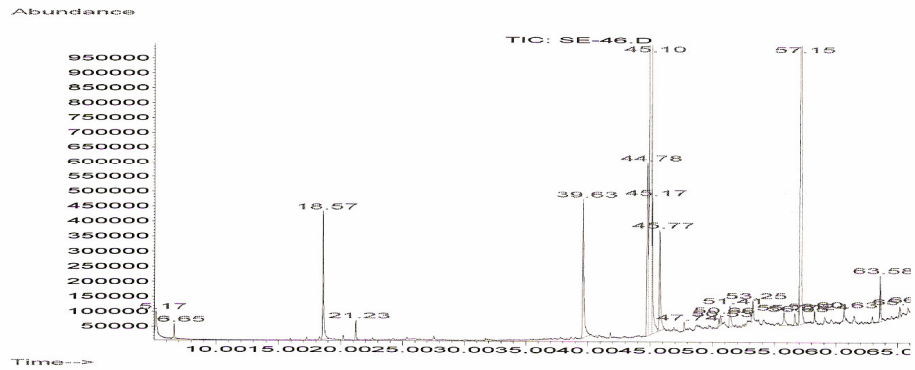
Menengiç yaprağının clavenger cihazıyla elde edilmiş yağ değerleri Çizelge: 4.1’de verilmiştir. Buna göre;

Çizelge: 4.1 Menengiç yaprağının clavenger cihazıyla elde edilen bileşenlerin % değerler (GC-MS 60–280 °C)

Bileşenler %	Bileşenlerin isimleri
0,67	14- Pentadekanoik asit metil ester
0,24	1,8 Sineol
3,19	Kamfen
0,43	Trans karyofillen

Çizelge: 4.1 (devamı)

Bileşenler %	Bileşenlerin isimleri
4,55	Hekzadekanoik asit metil ester
5,21	9,12-Oktadekanoik asit
49,70	9-Oktadekanoik asit metil ester
3,25	12-Oktadekanoik asit metil ester
3,14	Oktadekanoik asit metil ester
0,20	n-Hekzatriakontan
0,16	β - h-pregna
0,28	Hahnfett
0,80	Aykozanoik asit metil ester
0,72	Bis-hekzadioik asit
0,58	n-Hekzadekan
0,38	Dokozanoik asit metil ester
22,85	1,2-Benzendikarboksilik asit
0,24	n-Heptadekan
0,4	n-Aykozan
1,19	Likopersen karoten
0,31	2-Metil-3-klor naftelen
0,48	3-Metil-2fenil morfolin
0,41	n-Oktadekan



Şekil: 4.1 Menengiç yaprağının clavenger cihazıyla elde edilen yağların 60-280 °C aralığındaki GC-MS kromatogramı

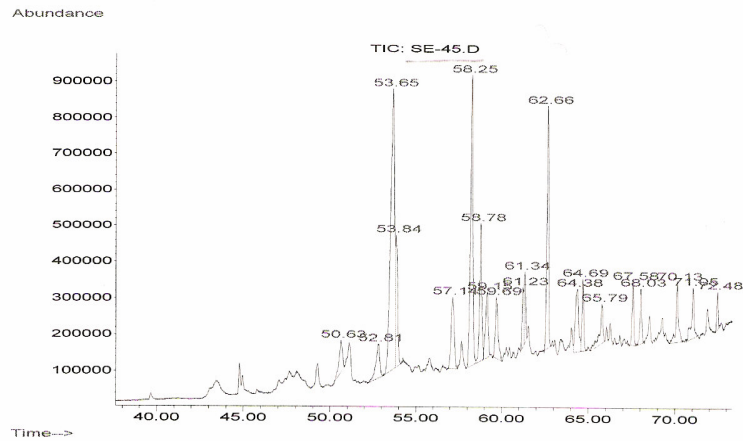
1.2 Menengiç meyvesinin içeriğinin belirlenmesi:

Menengiç meyvesinin içeriği clavenger cihazıyla çalışılmış ve elde edilen ürünler çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde menengiç meyvesindeki yağlar çoğunlukla sabit yağdır.

Menengiç meyvesinin Geranil linalool izomer B (% 12,25) yönünden oldukça zengin olduğu görülmektedir. Ayrıca Geraniyol (% 1,63) bakımından da zengin sayılabilir. Bunun dışında meyvedeki yağlar ağırlıklı olarak sabit yağlardan oluştuğu çizelge 4.2'den açıkça görülmektedir.

Çizelge: 4.2 Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla (60-280⁰C GC-MS) elde edilen bileşenlerin % değerleri

Bileşenler %	Bileşenlerin isimleri
15,09	9,12-Oktadekanoik asit metil ester
1,84	2,6,10,14,18,22-Tetrakozanhekzan
2,34	Nonadekanoik asit metil ester
19,82	Tetrakozanoik asit metil ester
12,34	Hekzakozanoik asit metil ester
3,90	Tetratetrakontan
12,25	Geranil linalool izomer B
5,40	Dokozanoik asit metil ester
3,12	n-Heptadekan
3,01	Aykozanoik asit metil ester
1,63	Geraniyol
7,28	n- Aykozan
3,70	n-Heptadecan
2,52	9-Oktil dokoza
1,75	n- Dotriakontan



Şekil: 4.2. Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilen yağların 60-280⁰C aralığındaki GC-MS kromatogramı

2. Mersin

2.1.Mersin yapraklarının içeriğinin belirlenmesi

Mersin yapraklarının clavenger cihazıyla elde edilen eterik yağları GC-MS'de analiz edildi. Elde edilen sonuçlar (çizelge 4.3) incelendiğinde 1,8 sineol (% 38,04)'le en yüksek değerdedir. İkinci sırada ise α -pinenler gelmektedir. α -pinenler toplamı % 32,7'dir. Onları izleyen bir diğer üründe % 11,39'la linalool'dur.

Çizelge: 4.3. Clavenger cihazıyla mersin bitkisinin yapraklarından elde edilen eterik yağların % bileşenleri.

% Bileşen	Bileşenlerin isimleri
0.16	Propanoik asit
2.80	α -Pinen
29.65	α -Pinen
0.26	β -Pinen
0.58	Mirsen
0.18	α -Fellandren
0.25	α -Pinen
38.04	1,8 Sineol
0.72	<i>Cis</i> Osimen
0.59	<i>Trans</i> Osimen
0.56	γ -Terpinen
0.56	α -Terpinol
11.39	Linalool
0.29	Terpinen-4- ol
3.99	α -Terpinol
1.62	Linalil asetat
0.12	Farnesol
1.11	Geraniyol
0.55	Mirtenil asetat
0.93	α -Terpinelil asetat
0.45	Neril asetat
2.40	Geranil asetat
0.68	α -Humulen
0.65	4,6- Dietil-2-metoksipirimidin
0.20	Karyofillen oksit
0.08	Triplal 1
0.06	4- Metil-2,5- dimetoksibenzaldehit

Çizelge.4.3.devamı

0.13	γ -Selenin
0.25	β -Eudesmol
0.16	Pirolidin
0.09	Fitol

2.2.Mersin meyvesinin içeriğinin belirlenmesi

Mersin meyvesinin içeriği yukarıda açıklandığı üzere clavenger cihazı ile elde edildi. Elde edilen sonuçlarda çizelge 4.4'te verildi. Çizelge 4.4 incelendiğinde mersin meyvesindeki yağların sabit yağ olduğu görülmektedir. Bu veriler literatürdeki verilerle uyum içindedir.

Çizelge: 4.4. Mersin meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilmiş değerler

sikloheksasilokzan,dodekametil	2,01
3-izopropoksi-1,1,1,7,7,7-hekzametil	2,20
9,12-oktadekadienoik asit metil	52,79
7-hekzadekanoik asit metil ester	40,05
2-(4-nitro-3- trenil) pirimidin	2,95

2-Soxhlet Cihazı

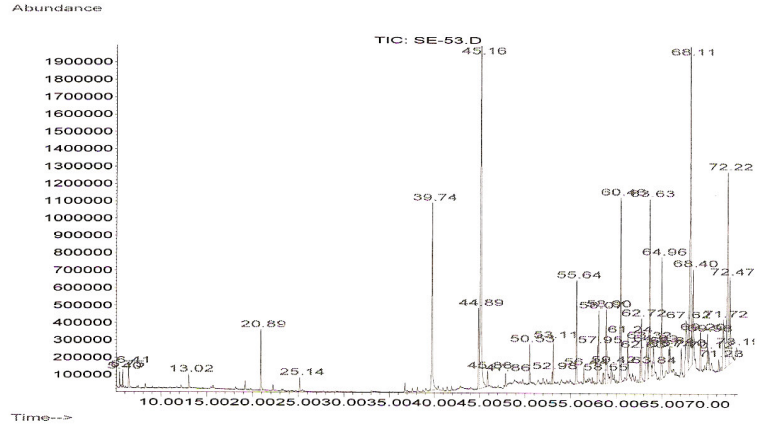
2.1. Menengiç

2.1.1.Menengiç yaprağının içeriğinin belirlenmesi:

Menengiç yaprağının eterik yağı soxhlet cihazında hekzan çözücüsü kullanılarak elde edildi. Literatürde eterik yağ eldesinde soxhlet cihazının kullanıldığına dair bir çalışmaya rastlanmamıştır. Ancak çizelge 4.5 incelendiğinde bu yöntemle de eterik yağlar elde edilebilmektedir.

Çizelge: 4.5 Menengiç yaprağının soxhlet cihazıyla elde edilen bileşenlerin % miktarları (GS-MS 60-280⁰C)

Bileşenler %	Bileşenlerin isimleri
0,26	Mirsen
0,26	α-Fellandren
0,26	α-Tujen
0,53	β-Fellandren
0,33	γ-Ionen
1,37	β-Karyofillen
0,37	δ-Kadinen
5,63	Hekzadekanoik asid metil ester
2,32	Cis Linoleik asid metil ester
16,84	9,12,15-Oktadektriemoik asid metil ester
0,43	Oktadekanoik asid metil ester
0,31	Hekzatriakontan
0,82	Nonakozan
1,87	17-Pentatriakonten
0,95	10-Metilnonadekan
0,47	14- β H-Pregna
1,66	Hekzakozan
0,29	Stearaldehit
2,65	Miristaldehit
0,67	Metil-1-oktadesenil
4,45	n-Heptakozan
1,41	Tetrakozanoik asit metil ester
1,67	n- Heptakozane
2,08	2,6-Dimetil-2,6-oktadien
6,00	17- Oktadekanal
0,26	Stenol
6,51	Metil-1-oktadekenil
3,25	9-Metil-nonadekan
0,60	Hekzakosaoik asit,metil ester
0,81	Stearaldehit
0,90	n-Hekzatriakontan
6,83	Diisopentil asetal palmitaldehit
13,25	Pentadekanal
1,25	n-Aykozan
0,90	Heptakosanoik asit metil ester
0,56	Oksiran,hekzadesil
2,69	1,1-Dimetoksi oktadekane
7,51	Hekzadesil oksiran
0,39	n-Oktadekan



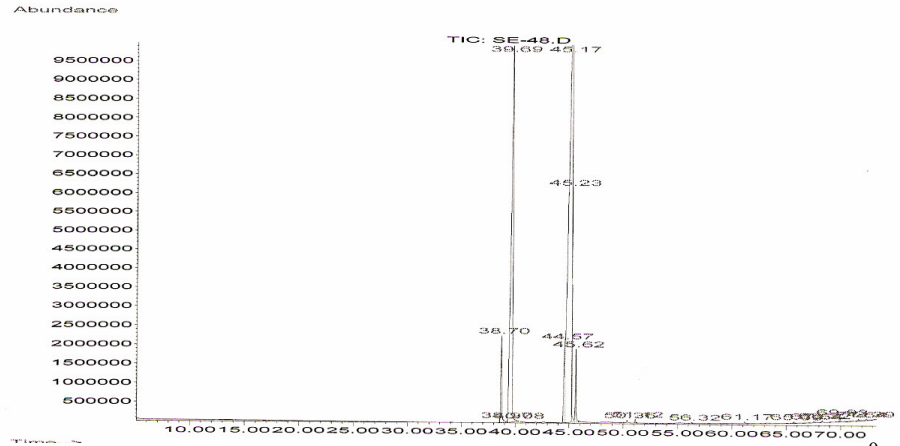
Şekil: 4.3 Menengiç yaprağının soxhlet cihazıyla elde edilmiş yağların 60-280⁰C aralığındaki GS-MS kromatogramı

Menengiç meyvesinin içeriğinin belirlenmesi:

Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilmiş yağ asidi bileşenlerinin % değerleri çizelge 4.6'te verimiştir.

Çizelge: 4.6 Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilen yağ asidi bileşenlerinin % değerleri (60-280⁰C GC-MS)

Bileşenler %	Yağ asidi metil esterleri
3,48	9-Hekzadekenoik metil ester -
0,12	7-Hekzadekenoik metil ester
28,45	Hekzadekenoik metil ester
2,96	9,12-Oktadekenoik asit metil ester
58,97	9- Oktadekenoik asit metil ester
3,06	10-Oktadekenoik asit metil ester
2,17	Oktadekenoik asit metil ester
0,20	Aykozanoik asit metil ester
0,05	Dokozanoik asit metil ester
0,09	Tetrakozanoik asit metil ester
0,07	Metil-1-oktadekanil eter
0,07	1,3-Dimetil-4-azafenantren
0,16	Oktakozanoik asit metil ester
0,07	Hekzametil-siklotrisiloksan
0,08	Siklododesil metil eter



Şekil: 4.4. Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilen yağların 60-280°C aralığındaki GC-MS kromatogramı

Menengiç yağı doymuş yağ asiti olan palmitik asit yüzdesi bakımından zengin bir yağdır. Menengiç bitkisi Doğu Anadolu Bölgesinde sabun yapımında kullanılan bir bitkidir. Hatay yöresinde de yetişmektedir ancak yağı sabun olarak değerlendirilmemektedir (MISIRLIOĞLU, 2003).

Çizelge:4.7 Menengiç yağında bulunan yağ asitlerinin % bileşenleri
(MISIRLIOĞLU, 2003)

Yağ asitleri	% Bileşenler
Palmitik asit	24.85
Palmitoleik asit	2.80
Oleik asit	49.33
Linoleik asit	21.69
Linolenik asit	1.12
Araşidik asit	0.21

2.2. Mersin

2.2.1. Mersin yapraklarının içeriğinin belirlenmesi:

Mersin bitkisinin yaprakları soxhlet cihazıyla da çalışıldı. Elde edilen ürün GC-MS ile analiz edildi (çizelge 4.8). Çizelge 4.8 incelendiğinde eterik yağların temelini oluşturan α -pinen, 1,8 sineol, linalool ve bunlara benzeyen bileşenler soxhlet cihazıyla elde edilemedi. Görüldüğü gibi elde edilen ürünler sabit yağlar ile hidrokarbonlardan oluşmaktadır.

Çizelge: 4.8. Mersin yaprakları soxhlet cihazıyla elde edilmiş değerler

Bileşenlerin isimleri	%Bileşenler
Hekzadekenoik asit metil ester	3,53
9-Oktadekenoik asit metil ester	9,74
Oktadekenoik asit metil ester	2,22
n-Dokozan	2,97
n-Tetratetrakontan	12,96
n-Nonadekan	18,75
n-Oktakozan	8,96
n-Heptakozan	11,17
n-Heptadekan	10,55
9-Metil-nonadekan	19,55

2. Headspace –GC-MS Cihazı

Headspace –GC-MS cihazının çalışma prensibi ince ince kıyılmış olan yapraklar bir tüp içerisine yerleştirilip 50-60⁰C arasındaki bir sıcaklık değerinde ısıtılıp eterik yağların direkt olarak GC-MS te içeriğinin belirlenmesi temeline dayanır. Bu yöntem en uygun yöntemdir. Diğer cihazlarla kıyaslandığında çözücü kullanmaksızın kısa yoldan sonuca ulaşıldı. Eterik yağlar sıcaklık ortamından etkilenen maddelerdir.

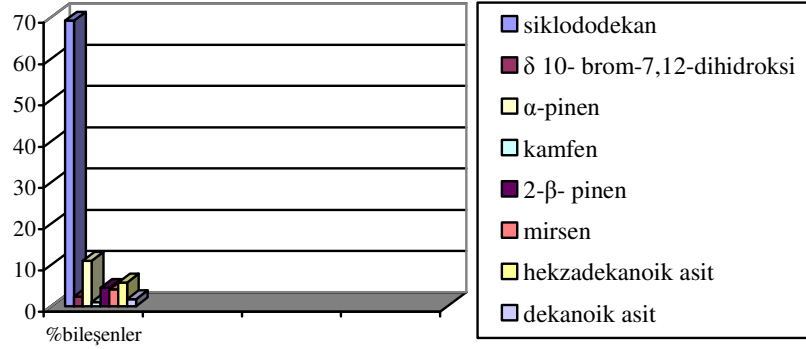
3.1.Menengiç

3.1.1.Menengiç yaprağının içeriğinin belirlenmesi

Aynı bitkilerin meyve ve yaprakları hiçbir ayrı işleme tabi tutulmadan içerdikleri eterik yağlar Headspace GC-MS cihazı ile analiz edildi. Menengiç yapraklarının eterik yağları Headspace GC-MS cihazıyla elde edilmiş analiz sonuçları çizelge 4.9’de verildi.

Çizelge: 4.9. Menengiç yapraklarının eterik yağları Headspace GC-MS cihazıyla elde edilen değerlerin analiz sonuçları

Eterik yağın adı	% bileşenleri
siklododekan	69,28
δ-10- brom-7,12-dihidroksi	2,41
α-pinen	11,09
kamfen	1,03
2-β- pinen	4,50
Mirsen	4,13
Hekzadekanoik asit	5,76
Dekanoik asit	1,79



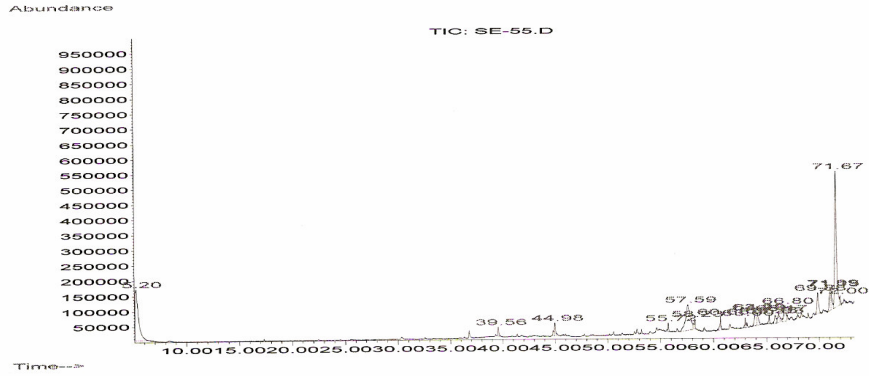
Şekil: 4.5. Menengiç yapraklarının eterik yağları Headspace GC-MS cihazıyla elde edilen değerlerin analiz sonuçları.

3.1.2. Menengiç meyvesinin içeriğinin belirlenmesi

Yukarıda da anlatıldığı gibi Menengiç meyvesinin headspace GC-MS cihazı ile analizi yapıldı. Değerler Çizelge: 4.10'te verilmiştir. Görüldüğü üzere içeriğinde de ağırlıklı olarak sabit yağlar bulunmaktadır.

Çizelge: 4.10. Menengiç meyvesinin headspace GC-MS cihazından elde edilen bileşenlerin % değerleri

Bileşenler %	Bileşenlerin isimleri
1,13	Hekzadekanoik, metil ester
1,90	9-Hekzadekanoik, metil ester
0,88	n- Dotriakontan
14,65	Heptakozanoik asit metil ester
1,89	n-Hekzatriakontan
1,00	n- Dotriakontan
3,20	n- Hekzatrikontan
2,88	n- Dotriakontan
1,82	β-Sitronellol
2,14	1,13-Tetradekadien
4,36	Aykozanoik asit metil ester
8,04	n-Aykozan
0,86	Trans Geraniyol
29,25	Heptakozanoik asit metil ester
2,73	3-Fenil-1,2,4-benzotriazin



Şekil: 4.6. Menengiç meyvesinden elde edilen headspace GC-MS kromatogramı

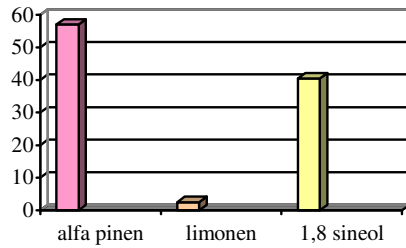
3.2. Mersin

3.2.1. Mersin bitkisinin içeriğinin belirlenmesi:

Mersin bitkisinin yaprakları hiçbir ayrı işleme tabi tutulmadan Headspace adı verilen cihaza yerleştirilerek eterik yağlar GC-MS cihazıyla direkt olarak analiz edildi. Mersin yaprakları çizelge 4.11’de verildi.

Çizelge: 4.11. Mersin yapraklarının eterik yağları Headspace cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları

Eterik yağın adı	% bileşenleri
α -pinen	57,00
Limonen	2,51
1,8 sineol	40,49



α -pinen	% 57,00
Limonen	% 2,51
1,8 sineol	% 40,49

Şekil: 4.7. Mersin yapraklarının eterik yağları Headspace GC-MS cihazıyla elde edilen değerlerin analiz sonuçları

Mersin yapraklarının eterik yağları headspace GC-MS cihazıyla elde edilmiş değerlerin GC-MS analiz sonuçları çizelge 4.13’de verilmiştir. Buna göre en uçucu olduğunu tahmin ettiğimiz üç tane bileşen verilmiştir. Diğer yöntemde küçük % bileşimleri verilen birçok eterik yağ bu yöntemde ortaya çıkmamaktadır. Bunun nedeni diğer yöntemlerde (soxhlet, clavenger) bir çözücü, eterik yağlar ile çözünmekte veya buhar gibi bir fazla sürüklenmektedir. Headspace’de ise sadece uçucu olan eterik yağlar direkt olarak GC-MS’e gitmektedir. Bu nedenle muhtemelen sadece en uçucu olan bileşenler görülmektedir.

Yöntemlerin karşılaştırılması:

Çizelge 4.3’de elde edilen temel ürünler Yadegarinia, D. ve ark. tarafından elde edilen ürünlerin % değerleri arasında karşılaştırılma yapılmıştır. Karşılaştırılan ürünlerin % değerleri çizelge 4.12’de verildi.

Çizelge: 4.12. Mersin Yapraklarının clavenger cihazıyla elde ettiğimiz sonuçlar ile Yadegarinia, D., ve ark. tarafından bulunan sonuçların karşılaştırılması

Eterik yağın adı	% Elde ettiğimiz sonuçlar	%Yadegarinia,D. ve ark sonuçları
α -pinen	32,45	29,1
Mirsen	0,58	0,2
δ -3-carene	0,25	0,2
1,8-sineol	38,04	17,9
Osimen (cis-trans)	0,72–0,59	0,1
γ -terpinen	0,56	0,6
Linalool	11,39	10,4
Terpinen-4-ol	0,29	0,5
α -terpineol	3,99	3,17
Geraniyol	1,11	1,1
Linalil asetat	1,62	4,8
α -terpinil-asetat	0,93	1,3
Neril asetat	0,45	0,09
β -karyofillen	0,49	0,2
α -humulen	0,68	0,2
karyofillenelo epoksit	0,2	0,1

Çizelge: 4.3 incelendiğinde yöremizde yetişen mersin bitkisinin eterik yağ içeriği literatürdeki verilerle karşılaştırıldığında daha zengin olduğu görülmektedir.

Eterik yağ eldesinde clavenger cihazı başarılı bir yöntem olduğu hem menengiç (çizelge 4.1) hem de mersin bitkilerinin (çizelge 4.3) yapraklarından elde edilen eterik yağlardan anlaşılmaktadır.

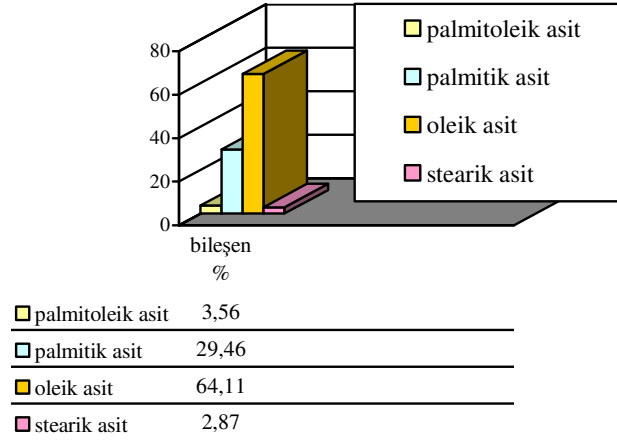
Menengiç yapraklarının soxhlet ve clavenger cihazı ile elde edilmiş eterik yağ değerlerinin karşılaştırılması çizelge 4.13'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında soxhlet ile yapılan çalışmada daha fazla eterik yağ bileşenleri elde edildi.

Bu eterik yağların % bileşimi ve özellikleri ilgili bölümlerde açıklanmıştır. Bulunan eterik yağların bileşimleri literatürde (M.Couladis ve ark., M.E.Duru ve ark) verilen bileşimlerle uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Ancak bitkilerin özellikleri yöreye ve iklime bağlı olması nedeniyle eterik yağ % bileşimlerinde küçük değişimler gözlenmiştir. Hatay yöresinde yetişen bitkilerin eterik yağ bakımından oldukça zengin olduğu gözlemlenmiştir.

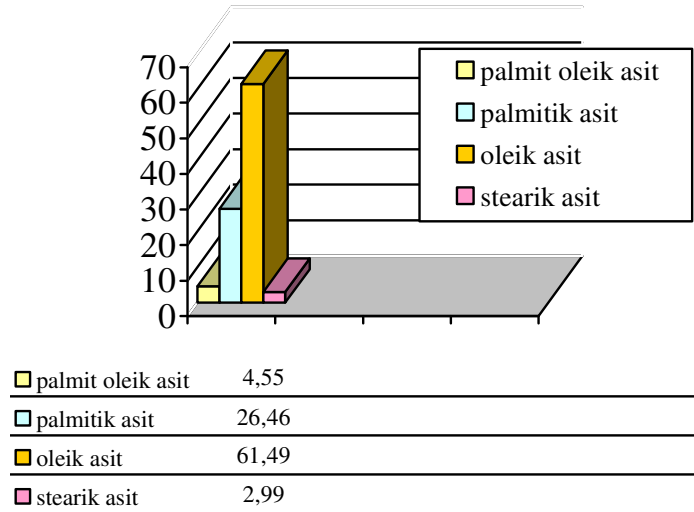
Çizelge: 4.13. Menengiç yapraklarının soxhlet ve clavenger cihaz ile elde edilmiş eterik yağ değerlerinin karşılaştırılması

Eterik yağlar	soxhlet cihazı	clavenger cihazı
Mirsen	0,26	-
Kamfen	-	3,19
1,8 sineol	-	0,24
<i>Trans</i> karyofillen	-	0,43
α -fellandren	0,26	-
α -tujen	0,26	-
β -fellandren	0,53	-
γ -Ionon	0,33	-
β -karyofillen	1,37	-
δ -kadinen	0,37	-
Stearaldehit	1,1	-
Miristaldehit	2,65	-
Stenol	0,26	-

Menengiç ve mersin bitkisinden elde edilen ürünün sabit yağlarını karşılaştırmak üzere yüksek sıcaklıklarda (160–245⁰C) çalışıldı. Elde edilen sabit yağlar ve bileşimleri şekil 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12'de verilmiştir.

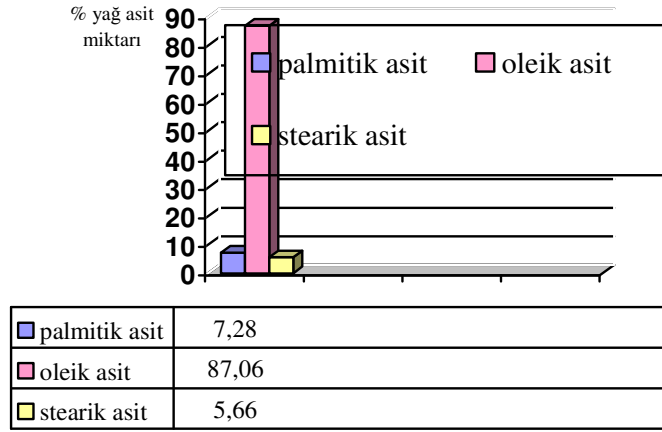


Şekil: 4.8 Menengiç meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilen yağ asitleri (160–245⁰C)



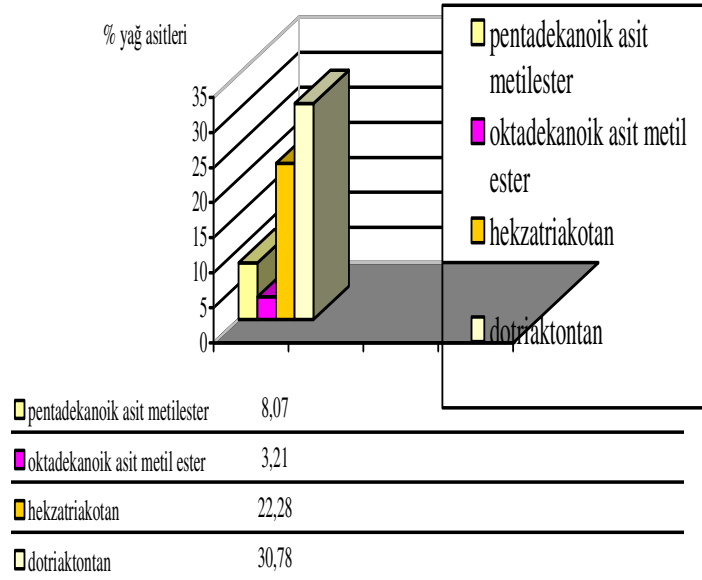
Şekil: 4.9. Menengiç meyvesinin soxhlet cihazıyla elde edilen yağ asitleri % bileşenleri (160-245⁰ C)

Menengiç bitkisinin yaprakları da clavenger cihazıyla çalışıldı. Elde edilen ürün GC-MS' de analiz edilmiş ve sonuçlar şekil 4.10 da verildi. Bitkinin yaprağında palmitoleik asit'e rastlanmadı. Buna karşılık oleik asit miktarı %87'lere kadar yükseldi.

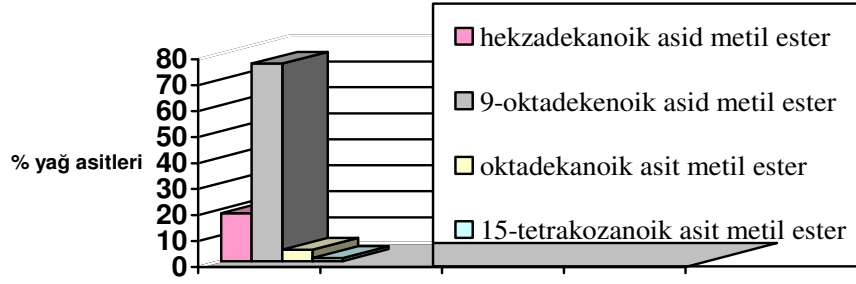


Şekil: 4.10. Menengiç yapraklarının clavenger cihazıyla elde edilen yağ asitlerinin % bileşenleri (120-245⁰C)

Çalışmamız kapsamında mersin yaprakları üzerinde clavenger ve soxhlet ile yapılan çalışmada clavenger cihazı daha verimli olduğu gözlenmiştir.



Şekil: 4.11 Mersin ağacı yapraklarının soxhlet cihazıyla elde edilmiş sabit yağları (120-245⁰C)



hegzadekanolik asid metil ester	18,44
9-oktadekanolik asid metil ester	76,02
oktadekanolik asid metil ester	4,38
15-tetrakozanoik asid metil ester	1,16

Şekil: 4.12. Mersin ağacı meyvesinin clavenger cihazıyla elde edilmiş yağ asitleri (120–245⁰C)

Menengiç ve mersin bitkilerinin yaprakları hem clavenger hem de soxhlet cihazı ile ekstrakte edildi. Clavenger cihazıyla elde edilen üründe eterik yağ bulunurken soxhlet cihazında elde edilen üründe ağırlıklı olarak yağ asidi metil esterleri ve hidrokarbonlar bulunmuştur.

Headspace GC-MS yöntemiyle mersin ve menengiç bitkilerinin yapraklarından elde edilen ve çizelge 4.9 ve 4.11’de verilen ürünlerin değerleri şekil 4.5 ve 4.7’de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi mersin yaprağının eterik yağında en fazla α -pinen ve 1,8 sineol bulunmasına karşın menengiç yaprağında ise en fazla siklododekan, α -pinen bulundu.

Menengiç yapraklarının önceki çalışmalar kısmında açıklandığı üzere (bölüm 2.1 M. Couladis ve ark. ile M.E.Duru ve ark.) elde edilen sonuçlar, çalışmamızda elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak çizelge 4.14’te verildi. Çizelge 4.14 incelendiğinde ürünümüzün eterik yağ bakımından daha zengin olduğu gözlenmektedir.

Çizelge:4.14 Headspace GC-MS, M.couladis ve ark., M.E.Duru ve ark. sonuçlarının karşılaştırılması

Eterik yağ adı	Çalışmamızın Headspace GC-MS sonuçları	M.Couladis ve ark. sonuçları	M.E.Duru ve ark. sonuçları
α -pinen	11,09	5,3	1,7
kamfen	1,03	2,2	0,7
2- β pinen	4,50	1,4	2,5
Mirsen	4,13	-	< 0,2

Bu çalışmada üç yöntemle (clavenger, soxhlet, headspace GC-MS cihazları) elde edilen sabit yağların (yağ asitleri) hem IUPAC hem de özel isimleri çizelge 4.15'te verilmiştir.

Çizelge: 4.15. Yağ asitlerinin özellikleri

Yağ asitleri

IUPAC	Özel İsim	Formülü	M g/mol	Asit sayısı	Erime nokta sı °C	Kaynama noktası °C
Bütanoik asit	Bütirik asit	C ₄ H ₈ O ₂	88,11	637	-7,9	163,5
Hekzanoik asit	Kapronik asit	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,16	483	-3,9	205,8
Oktanoik asit	Kaprilik asit	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,22	389	16,3	239,7
Dekanoik asit	Kaprinik asit	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,27	325	31,3	270
Dodekanoik asit	Laurik asit	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	280	44	298
Dodekanoik asit	Miristik asit	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,38	245	54,4	202,4
Hekzadekanoik asit	Palmitik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,43	218	62,9	221,5
Oktadekanoik asit	Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,49	197	69,6	240
Aykozanoik asit	Araşidik asit	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,54	179	75,4	203,5
Dokazanoik asit	Behenik asit	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,60	--	--	--
Tetrakozanoik asit	Lignoserik asit	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,65	--	--	--
9- Dodekanoik asit	Lauroleik asit	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	198,31	283	--	183,6
9-Tetradekanoik asit	Miristoleik asit	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	226,36	248	--	218,20
9-Hekzadekanoik asit	Palmitoleik asit	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254,42	221	0,5	223
9-Oktadekanoik asit	Oleik asit	C ₁₈ H ₃₈ O ₂	282,47	199	13,4- 16,3	--
9- Aykozanoik asit	Gadoleik asit	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	310,53	181	24	--
13-Dokozanoik asit	Erusik asit	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	338,58	--	--	--
9,12- Oktadekadienoik asit	Linoleik asit	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	280,45	200	-5,0	224
9,12,15- oktadekatrienoik asit	Linolenik asit	C ₂₀ H ₃₂ O ₂	278,44	202	-11	224,5
5,8,11,14- Aykozatetraenoik asit	Araşidik asit	--	304,46	--	--	--

Menengiç yapraklarının literatürdekilerle ve çalışmalarımızın sonucunda elde edilen verilerin karşılaştırılması çizelge : 4.16'da verilmiştir.

Çizelge: 4.16 Menengiç yapraklarının literatürdekilerle karşılaştırılması

RI	Bileşen (%)	Genç Sürgün	Çiçek	Ham Meyve	Olgun Meyve
923	trisiklen	tr*	tr	tr	tr
936	α -pinen	5.3	12.4	15.6	5.3
949	kamfen	2.2	2.2	4.3	0.7
980	β -pinen	1.4	8.0	11.5	22.5
998	Mirsen	-	0.7	1.6	1.9
1005	α -felandren	-	4.3	5.4	11.4
1022	ρ -simen	27.3	-	-	-
1028	limonen	3.0	9.4	34.2	32.8
1048	(E)- β -osimen	-	0.2	0.7	1.8
1059	γ -terpinen	tr	1.0	0.4	0.5
1086	terpinolen	tr	0.8	6.9	7.0
1098	linalool	-	tr	0.5	1.0
1121	α -kamfolenal	4.2	-	-	-
1136	trans-sabinol	3.8	-	-	0.3
1146	trans-verbenol	8.8	-	-	-
1148	kamfor	-	tr	tr	0.2
1160	borneol	-	tr	1.0	1.2
1172	terpinen-4-ol	6.0	3.8	tr	0.7
1180	ρ -metil asetofenon	2.0	-	-	-
1183	ρ -simen-8-ol	4.6	-	-	-
1187	α -terpineol	-	tr	1.4	1.6
1192	mirtenal	1.7	-	-	-
1194	mirtenol	tr	tr	tr	tr
1203	verbenon	5.7	-	-	-
1214	trans-karveol	1.0	tr	tr	tr
1239	karvon	tr	tr	tr	-
1249	piperiton	tr	tr	tr	tr
1282	bornil asetat	6.6	0.8	tr	tr
1290	trans-verbenil asetat	tr	-	-	-
1295	karvakrol	tr	tr	tr	tr
1349	α -kubeben	-	0.6	tr	tr
1373	α -kopaen	-	0.7	0.4	1.4
1382	β -bourbonen	-	tr	tr	tr
1388	β -kubeben	-	tr	tr	0.2
1416	(E)-karyofilen	tr	8.9	3.3	1.6
1430	β -gurjunen	-	0.2	tr	tr
1436	aromadendren	tr	tr	tr	tr
1438	α -humulen	-	2.3	1.5	0.8
1478	germakren D	tr	19.9	3.5	4.6
1483	β -selinen	-	tr	tr	tr
1488	cis- β -guaien	-	tr	0.4	-
1492	α -selinen	-	0.9	tr	tr

Bileşenler %	Yapraktaki Bileşenlerin İsimleri
0.67	14-Pentadekanoik asit metil ester
0.24	1.8 Sineol
3.19	Kamfen
0.43	Trans karyofilen
4.55	Hekzadekanoik asit metil ester
5.21	9.21-Oktadekanoik asit
49.70	9-Oktadekanoik asit metil ester
3.25	12-Oktadekanoik asit metil ester
3.14	Oktadekanoik asit metil ester
0.20	n-Hekzatriakontan
0.16	β -h-pregna
0.28	Hahnfett
0.80	Aykozanoik asit metil ester
0.72	Bis-Hekzadioik asit
0.58	n-Hekzadekan
0.38	Dokozanoik asit metil ester
22.85	1.2-Benzendikarboksilik asit
0.24	n-Heptadekan
0.4	n-Aykozan
1.19	Likopersen karoten
0.31	2-Metil-3-klor naftelen
0.48	3-Metil-2-fenil morfolin
0.41	n-Oktadekan

Çizelge : 4.16 (devamı)

1508	γ -kadinen	-	0.7	0.6	tr
1522	δ -kadinen	-	6.6	2.4	1.2
1531	kadina-1.4-diene	-	0.6	tr	-
1535	α -kadinen	tr	0.2	tr	tr
1546	elemol	tr	0.4	tr	0.3
1552	germakren B	tr	tr	tr	tr
1559	kalakoren B	tr	tr	tr	-
1562	(E)-nerolidol	tr	tr	tr	tr
1578	karyofilen oksit	7.1	0.6	tr	tr
1593	guaiol	-	tr	tr	tr
1621	10-epi- γ -eudesmol	-	1.9	tr	tr
1632	γ -ödesmol	-	tr	1.0	tr
1643	epi- α -muurolol	-	2.3	tr	tr
1649	β -ödesmol	-	0.4	tr	-
1654	α -ödesmol	-	tr	0.9	tr
1655	α -kadinol	-	2.7	tr	tr
1676	apiol	-	tr	-	-
1503	α -bulnesen	-	0,4	-	tr
	Toplam :	90.7	96.1	98.0	99.0

* iz (< 0.1%)

Mersin yapraklarının literatürdekilerle karşılaştırılması çizelge 4.17 de verilmiştir.

Çizelge :4.17 Mersin yapraklarının literatürdekilerle karşılaştırılması

Bileşen isimleri	% Bileşenler
Isobütül isobütrat	0.8
α -Tujen	0.3
α -Pinen	29.1
Sabinen	0.6
Mirsen	0.2
δ -3-Karene	0.2
ρ -simene	0.3
Limonen	21.5
1.8 Sineol	17.9
(E)-Osimen	0.1
γ -Terpinen	0.6
Terpinolen	0.3
Linalool	10.4
α -Kamfolenal	0.03
Trans-Pinokarveol	0.07
δ -Terpineol	0.09
Terpinene-4-ol	0.5
α -Terpinolen	3.17
Trans-Karveol	0.4
Cis- Karveol	0.07
Geraniol	1.1
Linalil asetat	4.8
Metil geranat	0.2
α -Terpinil asetat	1.3
Neril asetat	0.09
Metil eugenol	1.6
β -Karyofillen	0.2
α -Humulen	0.2
Spatulenol	0.07
Karyofilleneb epoksit	0.1
Humulene epoksit II	0.08
Asetosikloheksandion (2)	0.4

% Bileşenler	Bileşen İsimleri
0.16	Propanoik asit
2.80	α -Pinen
29.65	α -Pinen
0.26	β -Pinen
0.58	Mirsen
0.18	α -Fellandren
0.25	α -Pinen
38.04	1.8 Sineol
0.72	Cis Osimen
0.59	Trans Osimen
0.56	γ -Terpinen
0.56	α -Terpinol
11.39	Linalool
0.29	Terpinen-4-ol
3.99	α -Terpinol
1.62	Linalil asetat
0.12	Farnesol
1.11	Geraniyol
0.55	Mirtenil asetat
0.93	α -Terpinelil asetat
0.45	Neril asetat
2.40	Geranil asetat
0.68	α -Humulen
0.65	4.6-Dietil-2-metoksimidimidin
0.20	Karyofillen oksit
0.08	Triplal 1
0.06	4-Metil-2.25-dimetoksibenzaldehit
0.13	γ -Selenin
0.25	β -Eudesmol
0.16	Pirolidin
0.09	Fitol

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Hatay yöresinde yetişen menengiç (*Pistacia terebinthus*), mersin (*Myrtus communis*) bitkilerinin soxhlet, clavenger ve headspace GC-MS cihazlarıyla sabit ve eterik yağlar elde edildi ve GC-MS ile analizleri yapıldı.

Bu bitkilerden elde edilen eterik ve sabit yağlar bu tezin ilgili bölümlerinde ayrıntılı olarak açıklanmış ve literatür verileriyle desteklenmiştir.

Bu bitkilerin eterik yağları tıbbi amaçlı, parfümeri ve kozmetik sanayinde, aromaterapide, sabun ve deterjan endüstrisinde büyük oranda kullanılmaktadır.

Bu kadar değişik amaçla kullanılan eterik yağlar çizelgelerde görüleceği üzere bir karışımdan oluşmaktadır. Bu karışım içerisinde yararlı veya zararlı olduğu tespit edilen bileşen veya bileşenlerinin ayırma teknikleri geliştirilmelidir.

Menengiç ve mersin bitkileri Hatay yöresinde kendiliğinden bol miktarda yetiştiği bilinmektedir.

Bu bitkilerin en verimlilerinin kültürünün yapılmasının gerektiğine inanıyoruz.

Dünyanın değişik yerlerinde menengiç ağacının farklı organlarından çok yönlü yararlanılmaktadır. Türkiye'nin doğu Anadolu bölgesinde menengiç kahvesi olarak tüketilmektedir. Sabun yapımında esansı kullanılmaktadır. Halk tıbbında meyveler mide ve romatizmada ayrıca öksürükte kullanılmaktadır. Menengiç ağacının değişik organları uçucu yağ bakımından zengin ve farklı bileşimde madde içermektedir. Uçucu yağlar bazı önemli ve ilginç bileşenlerin kaynağıdır. Kimi baharatların aromasını andıran bileşimden dolayı, menengiç uçucu yağlarını gıda sanayinde, ayrıca parfümeri ve ilaç ürünlerinde değerlendirmek mümkündür.

Günümüzde ise menengiç ağacı aşılama yöntemiyle antep fıstığı ağacına dönüştürülmektedir. Bu da menengiç ağacı ihtiyacının artması demektir. Oysaki eterik yağ ve yağ asitleri bakımından zengin % yağ bileşenlerine sahip olup menengiç ağacının türleri çoğaltılmalıdır.

Mersin ağacı Akdeniz kıyıların da kendiliğinden yetişir. Kullanım alanlarına bakıldığında mesane iltihaplarını giderir. Nezlede ve egzamada faydalıdır. Akciğer iltihaplarında kullanılır. Bel soğukluğunda faydalıdır. Mide ağrılarını giderir. Antiseptik olarak ta kullanılmaktadır.

Yaklaşık 100 kg. yapraktan 300 gr. esans elde edilebilir. Gıda ve parfümeri sanayisinde kullanılan önemli bir hammaddedir. Yöresel olarak şeker hastalığına karşı da kullanılmaktadır.

Doğal olarak yetiştiği yerlerde tarım alanı yapıldıkça yaşam alanı daralmaktadır. Merkeze bağlı bazı köylerde yetişen kaliteli mersin meyveleri toplanıp satılmaktadır. Kullanım alanlarına bakıldığında mersin ağacının önemi büyük olup nesli korunmalıdır.

Soxhlet cihazı ile eterik yağ eldesinde elde edilen hekzanlı sabit yağ karışımını hekzandan ayırmak için döner buharlaştırıcı kullanılmaktadır. Döner buharlaştırıcı sırasında bazı eterik yağların hekzanla beraber uçtuğu düşünülmektedir.

Menengiç ve mersin ağacının meyve ve yapraklarından elde edilecek yağların sıcaklık değerlerine ve soxhlet cihazında kullanılacak olan çözücü seçimine dikkat edilmelidir. Headspace GC-MS cihazı ile çalışmalarda kullanılacak olan kolon temiz olmalıdır.

Headspace GC-MS cihazının eterik yağ elde etme yönteminde en başarılı olanıdır. Bu yöntem çözücüye ihtiyaç duyulmadan direkt olarak uçucu olan yağların GC-MS ile analizini yapmaktadır.

KAYNAKLAR

- ACAR.,1985.**Defne yaprağı ve yaprak eterik yağının üretilmesi ve değerlendirilmesi.** Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları Yayın no: 186.İzmir. 89s.
- ANAÇ, O., 1987. **Organik kimya III (organik kimyada özel konular)** İ.T.Ü Fen–Edebiyat Fakültesi, yayın No: 9, 127s, İstanbul.
- ANONİM, 2005. Eterik Yağ. <http://www.Kali.com.tr/bilgi.html>.
- ANONİM, 2006. Eterik Yağ.<http://www.mersin bitkisi.com.tr>
- ANONİM, 2006. Google.<http://www. Süper kritik ekstraksiyon.com.tr>
- ASIMGİL, A.,1999. **Şifalı Bitkiler.** Timaş yayınları.İstanbul
- BAUER, K., GARBE, D., 1985. **Fragrance and Flavor Materials Preperation Properties and Uses.** Weinheim VCH Verlagsgesellschaft darmstad
- BAYDAR, H., 2005. **Tıbbi, Aromatik ve Keyf Bitkileri.** Süleyman Demirel Üniv.yay.No:51 Isparta
- BAYTOP, A. M., 1991. **Farmasötik Botanik** İstanbul Üniversitesi Yayınları, 280 s. İstanbul
- BAYTOP, T.1994. **Türkçe Bitki Adları Sözlüğü.** Türk Dil Kurumu Yay. No. 578, Ankara
- BAYTOP, T. 1984. **Türkiye’de Bitkiler İle Tedavi.** İstanbul Üniv. Yay. No. 3255. İstanbul
- BERK, A.,1953. **Esanslar** (Eterik yağlar) İstanbul
- BEYER, H.,1976. **Lehrebuch der organischen chemie.**18.,überarb.Aufl./von Wolfgang walter. Stuttgart
- BOZCUK, S., 2006. **Genel Botanik.** Hatiboğlu yayın,6.Baskı. Ankara.
- BUTTERY, R.G., BLACK,D.R., GUADAGNI,D.G., LING, L.C., CONNOLLY, G., TERANISHY, R., 1974. **J. Agric. Food Chem.,**22 (5) 773. California
- COULADİS, M., ÖZCAN,M., TZAKOU,O., AKGÜL,A., 2004. **Menengiç (Pistacia Terebinthus L.) Ağacının Değişik Organlarında Uçucu Yağ Bileşimi.** Selçuk üniv.Konya

- ÇAKİR, A., 2003. **Essential Oil And Fatty Acid Composition Of The Fruits Of Hippophae Rhamnoids L. And Myrtus Communis L. From Turkey.** Atatürk üniversitesi. Erzurum
- ÇATALTAŞ, A.İ., 1985. **Kimyasal Proses Endüstrileri.** İnk. Kitapevi. 564 s. İstanbul.
- DAVIS, P.H.(ed.),1976. **Flora of Turkey and the East Aegean Islands**,vol.2.,Edinburgh university Press, Edinburgh.
- DUKE, A.,1987. **CRC Handbook of Medicinal Herbs.**CRCpress Inc.271,677s, USA.
- DURU, E. M., ÇAKİR, A., KORDALİ, S. ZENGİN, H. HARMANDAR, M. IZUMİ, S. AND HİRATA, T.2002 **Chemical Composition And Antifungal Properties of Essential Oils of Three Pistacia Species.**Fitoterapia 74. 170-176 Türkiye
- DUNG, N.X., Hai, L.T., Phuong, N. X., Cu, L.D., Thai, T.H., Hoi T.M., 2000. Volatile constituents of leaf oil of Pistacia weinmenifolia j. Poiss. Ex. Franch. (Anacardiaceae family) from Vietnam. J. Essent.Oil –Bering Plants 3: 131-134.
- EDER, K., REICHILMAYR-LAIS, AM.,KIRCHGESSENER,M., 1992 **Studies on the methanolysis of small amounts of Purified phospholipids for gas chromatographic Analysis of Fatty Acids methyl Esters.** J.Chromotog.607:55-67
- EDER, K.,1995. **Gas Chromatographic Analysis of Fatty Acids Methyl Esters** .J.Chromotog.B. Biomedical applications.671:113-131
- ERDİK, E., 1987. **Denel Organik Kimya.** Ankara üniversitesi Fen Fakültesi, Yayın No:145,814 s, Ankara.
- GILDEMEISTER, E., Hoffmann, F.R., 1965. **Die Atherischen Öle. Verlag der Schimmel chimmel Co. Aktiengesellschaft, Leipzig,** 3rd Vol. 11, 732s.
- GÜNDÜZ, T., 1993. **Instrumental Analiz.** 607 s, Ankara.
- KARADENİZ, H., 2001. **Hatay Bölgesi Defne Yaprağı ve meyvası uçucu yağının özelliklerinin belirlenmesi.** Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış) Mustafa Kemal Üniv.30s, Antakya.
- KORDALİ, S., ÇAKIR, A., ZANGİN,H., DURU, M.,2003. **Antifungal Activities Of The leaves of three Pistacia Species Grown İn Turkey.** Fitoterapia. 74 (1-2), 167-167
- KÜSMENOĞLU, Ş., BAŞER, K.H.C., ÖZEK, T.1995. **Constituents of the essential oil from the hulls of Pistacia Vera L. J. Essent. Oil Res.** 7:441-442

- LUTZ, 1940. Bull. Soc. Chim- Biol., 22 (1940), 497 (Guenther, Vol.I)
- MARTİN, T.,RUBİO, B., VİLLAESCUA, L., DİAZ, A.M., 1999. **Polyphenolic compounds from pericarps of Myrtus communis**. Phram.biol. 37,28-31
- MISIRLIOĞLU, E., 2003.**Hatay Bölgesinde Yetişen Bitkilerden Yağ Eldesi Analizi ve Sabun Formülasyonlarında Kullanımı**. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniv. 95s, Antakya
- MONTORO, P., TUBEROSO, C.I.G.,PERRONE, A., PİACENTE, S.,CABRAS,P., PİZZA,C.,2005, **Characterisation By Liquid Chromatography-Electrospray Tandem Mass Spectrometry Of Anthocyanins İn Extracts Of Myrtus Communis L. Berries Used For The Preparation Of Myrtle Liqueur**.İtalya
- PAPAGEORGİOU, V.P., ASSİMOPOULOU. A.N., YANNOVİTS- ARGİRİADİS, N. 1999. **Chemical composition of the essential oil of chios turpentine**. J. Essent. Oil Res. 11:367-368.
- PINE, H.S., 1987. **Organik Chemistry**. 1187s, Singapore.
- RANT WYLLİE, S.,BROPHY, J.J., SARAFİS, V., HOBBS, M.1990. **Volatile components of the fruit Pistacia lentiscus**. **J. Food sci.** 55: 1325-1326.
- ROBEVA, P., GENOV, K., STOYANOVA, M. 1990. **Study on the turpentine tree (pistacia terebinthus) as an essential oil plant**. Nauka-Za-Gorata 27:38-46.
- SHEPPARD, L., IVERSON,L., 1975. **Esterification of fatty acids for Gas-liquid chromatographic analysis**. J.Chromatog sci. 13:448-452
- SPARKMAN, O.D. 1997. **Identification of essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectroscopy**, J. Am. Soc. Mass. Spectrom. 8, 671-672.
- SOLOMONS, T.W.G., 1994. **Fundamentals of organic Chemistry**. 1047 s, U.S.A.
- STANTH, N., 1992. Gas Chromatography of Fatty Acids.J.Chromatog.624:37-51
- OZEK, T., DEMİRCİ, B., BASER, K.H.C., 2000. **Chemical composition of Turkish myrtle oil**,J. essent.oil res. 12,541-544
- ÖZKAN, A., 1997. **organik kimyada seçme konular**.Ders notları.Antakya
- TANKER, M., TANKER,N., 1998. **Farmakognozi**. Ankara üniversitesi eczacılık fakültesi Yayın No: 66, Cilt 1 284-289s, Ankara
- TSCHİRCH, 1936. **Die Harze und Die Harzbehaelter 2., Ed., Leipzig**. (guenther, Vol.I)

- TUZLACI, E., AYMAZ, P.E.,2001. **Turkish folk medicinal Plants, Part 4:**Gönen (Balıkesir). *Fitoterapia*, 72(4), 323-343
- TÜMEN, G., BAŞER, K.H.C., KINMER, N. Mayıs 1996. Türk Sakızı Uçucu Yağının Bileşimi.11. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı (BİHAT) , 22-24. Ankara.
- TÜRK STANDARTLARI ENSTİTÜSÜ, 1985. Sabun (TS 54). Türk standartlar Enstitüsü yayınları. 30s, Ankara
- TÜZÜN, C.,1992. **Biyokimya**. Ankara üniversitesi palme yayınları.2 baskı.Ankara
- TYLER, V.E., BRADY, L.R., ROBBERS, J.E., 1998. **Pharmacognosy**, 9 th ED.Lea and febiger Philadelphia
- ÜNAL, G., 1996. **Meleketu bitkisinin uçucu yağ ve kumarin bileşiklerinin incelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi (yayınlanmamış), İ.T.Ü. 88s, İstanbul
- YADEGARİNİA, D., GACHKAR,L., REZAEİ,M.B., TAGHİZADEH,M., ASTEANEH,A.S., RASOOLİ,I.,2006. **Biochemical Activities Of Iranian Mentha Piperita L. and Myrtus Communis L.Essential Oils**. 67.İran
- WALHEİM, L.1981. **Western fruit and nuts**. H.P Books, Inc.p.166.
- WYLLİE, G. BROPHY, S., SARAFİS, J.J.,HOBBS, M., 1990.**Volatile components of the fruit pistacia lentiscus**. *J.food sci*.55:1325-1326

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Almanya'nın Reutlingen şehrinde doğdum. İlk, ort ve lise öğrenimini Antakya'da tamamladım. 1995 yılında girdiğim Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinden, 1999 yılında kimyager ünvanı ile mezun oldum. Antakya Özel Mat-Fen dershanesinde kimya öğretmeni olarak çalışmaktayım.