

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

HATAY BÖLGESİ DEFNE YAPRAĞI VE MEYVASI UÇUCU YAĞININ
ÖZELLİKLERİİNİN BELİRLENMESİ

116487

HATİCE KARADENİZ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜmantasyon MÜSİKE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

116487

ANTAKYA

EYLÜL 2001

Mustafa Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Yrd. Doç. Dr. Aydın ÖZKAN danışmanlığında, Hatice KARADENİZ tarafından hazırlanan bu çalışma 24/09/2001 tarihinde aşağıdaki juri tarafından , Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Yrd.Doç.Dr.Aydın ÖZKAN

İmza



Üye Prof.Dr.Keriman GÜNEYDIN

İmza



Üye Yrd.Doç.Dr.Fatma AYDIN

İmza



Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Kod No: 84

İmza

24.09.2001

Prof.Dr.Mustafa KAPLANKIRAN

Enstitü Müdürü



Bu çalışma M.K.U. Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No : 98K122420

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

	Sayfa
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Defne.....	1
1.1.1.Defnenin Farklı Dillerdeki Adları.....	1
1.1.2.Defnenin Botanik Özellikleri.....	2
1.1.3.Akdeniz Defnesinin Yayılışı.....	2
1.1.4.Defnenin Kullanım Alanları.....	3
1.1.5.Defne Yağı Üretimi.....	3
1.1.6.Defne Yaprağı Üretimi.....	4
1.1.7.Defne Esansı Üretimi.....	4
1.2.Uçucu Yağlar.....	5
1.3.Terpenler.....	7
1.3.1.Monoterpenler.....	8
1.3.2.Zincirli Monoterpenler.....	8
1.3.3.Tek Halkalı Monoterpenler.....	9
1.3.4.Çift Halkalı Monoterpenler.....	10
1.3.5.Seskiterpenler.....	11
1.4.Uçucu Yağların Bileşenlerinin Ayırılması.....	12
1.5.Uçucu Yağların Fonksiyonları.....	13
1.6.Uçucu Yağların Elde Edilmesi.....	14
1.6.1.Subuharı Destilasyonu.....	14
1.6.2.Uçucu Çözüçülerle Öztleme.....	15
1.6.3.Uçucu Olmayan Çözüçülerle Öztleme.....	15
1.6.3.1.Enfloraj (Oda Sıcaklığında Öztleme+Absorbsiyon).....	15

1.6.3.2.Mazerasyon-İnfüzyon-Sıcak Enfloraj.....	16
1.6.4.Süper Kritik Akışkan Özütlemesi.....	16
1.6.5.Pres Yöntemi.....	16
1.7.Uçucu Yağların Miktar Tayini.....	17
1.8.Kromatografi.....	17
1.8.1.Gaz Kromatografisi.....	18
1.8.2.Sıcaklık Kontrolü.....	19
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1.Kullanılan Kimyasal ve Aletler.....	31
3.2.Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları.....	32
3.3.Defne Yaprağında Uçucu Yağ Miktarının Belirlenmesi.....	33
3.4. Defne Meyvasında Uçucu Yağ Miktarının Belirlenmesi.....	33
3.5.Nem Miktarının Belirlenmesi.....	34
3.6.Eterik Yağların GC/MSD Analizine Hazırlanması.....	34
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	35
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	84
KAYNAKLAR.....	86
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ÖZET

HATAY BÖLGESİ DEFNE YAPRAĞI VE MEYVASI UÇUCU YAĞININ ÖZELLİKLERİİN BELİRLENMESİ

Defne Antakya bölgesinde önemli pazar potansiyeline sahip doğal yetişen bir bitkidir. Makilik alanlarda ve 700 metre yüksekliklere kadar ormanlık alanlarda yetişir.

Uçucu yağ içeriği ağacın bulunduğu coğrafik bölgeye, güneş ışığı alıp almamasına, yaşına, kısımlarına, kurutma şekline, saklama ve ekstraksiyon yöntemlerine göre farklılıklar göstermektedir.

Bu çalışmada defne yaprağı uçucu yağıının yaprakların toplanma zamanına göre içerik ve kimyasal bileşim bakımından değişiminin saptanması amaçlanmıştır. Batıayaz-Antakya'da bulunan bir ağaçtan 1999 yılında Haziran-Kasım, 2000 yılında Eylül-Aralık aylarında 30 gün arayla defne yaprakları toplanmıştır. Ayrıca Hatay'ın farklı yörelerinden elde edilen defne yaprağı ve meyvalarının uçucu yağ oranı ve bileşimi saptanmıştır.

Kurutulmuş yapraklar ve meyvalara subuharı destilasyonu uygulanmıştır. Uçucu bileşenler GC/MS ile saptanmıştır.

Defne yaprağı ve meyvası uçucu yağıları birbirinden farklıdır. Yaprak uçucu yağında %13-23 terpen ve %72-82 terpenoit bulunmuştur. En önemli bileşen 1,8-sineol (% 43,37-59,94) olup diğer önemli bileşenler α -terpinenil asetat, α -pinen, linalol, sabinen, terpinen-4-ol, β -karyofilen ve α -terpineol'dür.

Meyva uçucu yağında ise %75-85 terpen ve %21-24 terpenoit bulunmuştur. Önemli bileşenleri ise α -pinen, β -pinen, α -fellandren, sabinen, 1,8-sineol, α -terpinenil asetat, β -elemen ve germakren-A'dır.

2001, 98 sayfa

Anahtar Kelimeler: Defne, Defne uçucu yağı, *Laurus nobilis* L., 1,8-sineol, Gaz kromatografi

ABSTRACT

DETERMINATION OF THE CHARACTERISTICS OF THE ESSENTIAL OIL OF LAUREL LEAF AND BERRIES OF HATAY REGION

Laurel tree (*Laurus nobilis* L.) is a native of Antakya and has an economic interest. *Laurus nobilis* grows in maquis and forest areas to altitudes of 700 meters.

The essential oil content shows variations depending on geographic location, exposure to sun light, age, different parts of tree, drying process, storage and extraction method.

The main objective of the present study was to investigate the changes in content and chemical composition of the essential oil from the leaves of *Laurus nobilis* depending on harvesting time. The *Laurus nobilis* leaves were harvested during the June-November period in 1999, and September-December period in 2000 in 30 days intervals from the one and the same tree located in Batiayaz - Antakya. Also the essential oil composition and yield of the leaves and of the berries of *Laurus nobilis* from different regions of Hatay were determined.

Dried leaves and berries were hydrodistilled. Volatile components were analyzed by GC/MS.

The essential oil composition of the leaves and the berries of *Laurus nobilis* are different. The essential oil of the leaves contain % 13-23 terpenes and % 72-82 terpenoids. The major constituent is 1,8-cineole (43,37-59,94 %). Other important constituents are α -terpinenyl acetate, α -pinene, linalool, sabinene, terpinene-4-ol, β -caryophyllene and α -terpineol.

The essential oil of the berries contains % 75-85 terpenes and % 21-24 terpenoids. The important constituents of the essential oil of the berries are α -pinene, β -pinene, α -phellandrene, sabinene, 1,8-cineole, α -terpinenyl acetate, β -elemene and germacrene-A.

2001, 98 pages

Key Words: Laurel, Laurel leaf oil, Essential oil, *Laurs nobilis* L., 1,8-Sineole, Gas chromatography

ÖNSÖZ

Defne Hatay bölgesinde geniş bir kullanım alanına ve önemli pazar potansiyeline sahiptir. Çalışmamızda defne yaprağı uçucu yağıının yaprakların toplanma zamanına göre yağ oranı ve kimyasal bileşim bakımından değişiminin saptanması amaçlanmıştır. Ayrıca Hatay'ın farklı yörelerinden elde edilen defne yaprağı ve meyvalarının uçucu yağ oranı ve bileşimi saptanmıştır.

Kurutulmuş yaprak ve meyvalara subuharı destilasyonu uygulanarak elde edilen uçucu yağıların gaz kromatografi cihazında analizleri yapılmıştır.

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında yardımcılarını esirgemeyen, değerli fikir ve katkılarıyla yönlendiren danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Aydin ÖZKAN'a (Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

t Trace, Eser



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Eterik Yağ Miktarının Sürgün Yaşı ve Üretim Zamanına Göre Değişimi (ACAR, 1986).....	21
Çizelge 2.2.	Defne Yapraklarının Yaz Döneminde İçerdiği Eterik Yağ Miktarları (ACAR, 1988).....	23
Çizelge 2.3.	Fransa, İtalya ve İspanya Defne Yapraklarının Eterik Yağlarının Bileşimleri (PINO, 1993).....	25
Çizelge 2.4.	Defne Meyvası ve Defne Yaprağı Yağ Asitleri (ÇELİK ve ark., 1996).....	27
Çizelge 2.5.	Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Defne Yaprağı Uçucu Yağının Bileşimi (ÖZEK ve ark., 1998).....	28
Çizelge 2.6.	Farklı Bölgelerin Defne Yaprağı Uçucu Yağlarının Bileşimi (FREIXAS, 1998).....	30
Çizelge 4.1.	Defne Yaprağı Uçucu Yağı Oranları.....	35
Çizelge 4.2.	Defne Yaprağı Uçucu Yağında Belirlenebilin Başlıca Bileşenler.....	36
Çizelge 4.3.	(Batiyaz) Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşenlerinin Aylara ve Yıllara Göre Değişimi.....	72
Çizelge 4.4	(Batiyaz) Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Gruplarının Aylara ve Yıllara Göre Değişimi	74
Çizelge 4.5.	(Antakya 1999) Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşenlerinin Aylara Göre Değişimi.....	76
Çizelge 4.6.	Antakya Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Gruplarının Aylara Göre Değişimi.....	77
Çizelge 4.7.	Defne Meyvası Uçucu Yağı Bileşenleri.....	78
Çizelge 4.8.	Defne Meyvası Uçucu Yağı Bileşen Grupları.....	79
Çizelge 4.9.	Farklı Bölgelerin Defne Yaprağı Uçucu Yağlarının Bileşenleri.....	81
Çizelge 4.10.	Farklı Bölgelerin Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Grupları.....	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 3.1. Clevenger Cihazı.....	33
Şekil 3.2. Nem Tayin Cihazı.....	34
Şekil 4.1. Defne Yaprağı Uçucu Yağı Oranları.....	35
Şekil 4.2. Germakren-D Spektrumu.....	37
Şekil 4.3. Germakren-A Spektrumu.....	38
Şekil 4.4. Karyofilen Oksit Spektrumu.....	39
Şekil 4.5. β -Karyofilen Spektrumu.....	40
Şekil 4.6. α -Tujen Spektrumu.....	41
Şekil 4.7. Kamfen Spektrumu.....	42
Şekil 4.8. α -Terpinen Spektrumu.....	43
Şekil 4.9. trans Sabinen Hidrat Spektrumu.....	44
Şekil 4.10. Linalol Spektrumu.....	45
Şekil 4.11. γ -Terpinen Spektrumu.....	46
Şekil 4.12. 1,8-Sineol Spektrumu.....	47
Şekil 4.13. p-Simen Spektrumu.....	48
Şekil 4.14. Bornil Asetat Spektrumu.....	49
Şekil 4.15. α -Pinen Spektrumu.....	50
Şekil 4.16. Sabinen Spektrumu.....	51
Şekil 4.17. β -Pinen Spektrumu.....	52
Şekil 4.18. Mirsen Spektrumu.....	53
Şekil 4.19. α -Felandren Spektrumu.....	54
Şekil 4.20. Terpinen-4-ol Spektrumu.....	55
Şekil 4.21. α -Terpineol Spektrumu.....	56
Şekil 4.22. α -Terpinenil Asetat Spektrumu.....	57
Şekil 4.23. Öjenol Spektrumu.....	58
Şekil 4.24. Öjenol-Metil Eter Spektrumu.....	59
Şekil 4.25. α -Terpinolen Spektrumu.....	60
Şekil 4.26. β -Elemen Spektrumu.....	61
Şekil 4.27. Linalil Asetat Spektrumu.....	62

Şekil 4.28. α -Humulen Spektrumu.....	63
Şekil 4.29. Bisiklogermakren Spektrumu.....	64
Şekil 4.30. trans- β -Osimen Spektrumu.....	65
Şekil 4.31. α -Ödesmol Spektrumu.....	66
Şekil 4.32. β -Ödesmol Spektrumu.....	67
Şekil 4.33. Kalaren Spektrumu.....	68
Şekil 4.34. α -Farnesen Spektrumu.....	69
Şekil 4.35. cis- α -Bisabolen Spektrumu.....	70
Şekil 4.36. (Batıayaz 1999) Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Gruplarının Aylara Göre Değişimi.....	75
Şekil 4.37. (Batıayaz 2000) Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Gruplarının Aylara Göre Değişimi.....	75
Şekil 4.38. Antakya Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Gruplarının Aylara Göre Değişimi.....	77
Şekil 4.39. Defne Meyvası Uçucu Yağı Bileşen Grupları.....	79
Şekil 4.40. Batıayaz (Ekim 1999) Defne Yaprağı ve (Batıayaz 1999) Defne Meyvası Uçucu Yağı Bileşen Grupları.....	80
Şekil 4.41. Batıayaz Defne Yaprağı Uçucu Yağı Kromatogramı.....	81
Şekil 4.42. Samandağı Meyva Uçucu Yağı Kromatogramı.....	81
Şekil 4.43. Farklı Bölgelerin Defne Yaprağı Uçucu Yağı Bileşen Grupları.....	83

1. GİRİŞ

1.1. Defne

Defne bir maki florası bitkisidir. Kurutulmuş yaprağı, meyvalarından ve yapraklarından elde edilen yağıının değerlendirilmesi tarihin en eski devirlerinden beri bilinmektedir. Defne yaprağı şöhret, zafer ve barışın bir sembolü olarak gösterilmiştir

Defnenin anavatani birçok kaynağı göre Küçük Asya ve Balkanlar olarak gösterilmektedir. Başta Türkiye olmak üzere Yunanistan, İtalya, İspanya, Portekiz, Fransa, Yugoslavya, Suriye, Fas, Cezayir, Akdeniz Adaları, Kaliforniya, Meksika ve Kanarya adalarında yaygın olarak bulunmaktadır (ERCAN, 1983).

Ülkemizde Marmara, Ege ve Akdeniz bölgelerinde küçük gruplar halinde veya 700 metre yükseklikte orman alanları şeklinde yetişir. Karadeniz bölgesinin bazı kesimlerinde görülür (HAFIZOĞLU, 1993).

Laurus cinsi, Lauraceae familyasının Lauroideae alt familyası, Litseae tribusu, Laurineae alt tribusuna aittir. Bu cinsin iki türü vardır, bunlar Akdeniz defnesi (*Laurus nobilis*) ve Azor defnesi (*Laurus azorica* (SEUB). J. Franca (=*Laurus canariensis*, Webb and Berth) dir (HOKWERDA, 1982).

Ülkemizde defne yaprağı ve yağıının elde edildiği ağaç Lauraceae familyasından *Laurus nobilis* L. (Akdeniz defnesi) dir. Bu tür, çoğunlukla 10 m'ye kadar boyanabilen geniş tepeli, sık dallı, her zaman yeşil bir ağaçtır (BOZKURT, 1982).

1.1.1. Defnenin Farklı Dillerdeki Adları

Türkçe	: Defne
İngilizce	: Sweet Bay, Laurel, Roman Laurel
Fransızca	: Laurien franc, Laurier des poètes
Almanca	: Edler Lorbeerbaum
İtalyanca	: Laure franco
Arapça	: Gar

1.1.2. Defnenin Botanik Özellikleri

Defne ağacı derli toplu bir dış görünümü sahiptir. Dallar gövde ile geniş açılar yapmadan gövdeye paralel olarak yükseldiğinden güzel bir şekil arz ederler. 5-7 metreye kadar boyanan defnenin şah ve filiz verme yeteneği oldukça fazladır. Gövde kabuğu koyu esmer siyaha yakın renkte ve düzgündür (ERCAN, 1983).

Defne ağaçları kışın yapraklarını dökmezler. Defne yaprakları 2-5 cm eninde ve 5-10 cm boyunda, sert, derimsi, kısa saplı, tüysüz, parlak, kenarları dalgılı, koyu yeşil ve elips şekillidir (AKGÜL, 1993).

Yaprakların sapları dallara dik vaziyette durduğundan ağaca koyu bir renk vermektedir. Yapraklar kısa saplı olup, kendine has aromatik kokuya sahiptir. Defne yapraklarında %0.5-%4.69 oranında eterik yağ vardır.

Bol çiçekli olup, çiçekleri küçük, beyazımtırak sarı renkte ve salkım şeklindedir. Defne ağaçları nisan ayı başında çiçek açmaya başlarlar (ERCAN, 1983).

Defne meyvası 1 cm kadar çapında, ovoid ya da küremsi, kısa saplı, tek tohumlu ve önce yeşil renkli, olgunlaşınca siyahlaşan meyvalardır (AKGÜL, 1993).

Eylül sonu ile ekim başında olgunlaşan meyvalar kendiliğinden dökülür. Meyvaların zamanında toplanması ve bozulmaması için havadar ambarlarda muhafaza edilmesi gereklidir. Meyvalar bozulmadan hemen yağı çıkarılmalıdır. Meyvada en fazla yağ et kısmında bulunmakta (%28.6), onu çekirdek (%16.6) ve kabuk (%7.6) takip etmektedir (ERCAN, 1983).

Defne meyvasında %28-35 oranında yağ bulunmaktadır (TİMUR, 2001).

1.1.3. Akdeniz Defnesinin Yayılışı

Akdeniz Defnesinin esas vatanı Küçük Asya ve Balkanlardır. Fakat daha antik devirlerde Akdeniz' in bütün kıyılara götürülmüştür. Bugün Akdeniz' in karakteristik bitkilerinden birini teşkil eder.

Akdeniz Defnesi Türkiye'nin bütün kıyı şeridine doğal olarak bulunur. Akdeniz ve Ege Bölgelerinde subtropik iklimin etkisini gösterdiği oranda içərilere kadar da yayılmaktadır.

Dünyada yayılış alanı olarak, Akdeniz ikliminin hüküm sürdüğü bütün Akdeniz Ülkeleri ile kültüre alınarak yetiştirildiği Rusya'ın Karadeniz kıyıları görülmektedir.

Türkiye'de yayılış yerlerine göre meyva yapraklarının formu ve boyutları değişiklikler gösterir. Kuzey Anadolu'da yapraklar dar ve uzun iken Güney Anadolu'da eliptiktir (ACAR, 1985).

1.1.4. Defnenin Kullanım Alanları

Defne ağacının yaprağından, meyvasından ve odunundan faydalananmaktadır. Ayrıca dekoratif özellikleri dolayısıyla parklarda süs ve çit bitkisi olarak kullanılır (ERCAN, 1983).

Defne yaprağı ve meyvası aromatik ve uyarıcı özelliğe sahiptir. Meyva ve yaprak yağları hindistan cevizi yağı ve palm yağı ile karıştırılarak ekzama, romatizma tedavisinde kullanıldığı bildirilmiştir (GARG, 1992).

Defne yaprakları gıda, kozmetik ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır (HERNANDEZ, 1998).

Kurutulmuş yapraklar genellikle doğrudan doğruya konservelerde, çorba, et ve balık yemeklerinde baharat olarak kullanılmaktadır. Ayrıca balık konservelerinde balığın tazeliğini korumak ve kokusunu gidermek için kullanılır (BOZKURT, 1982).

Defne yaprakları kuru incir ambalajlarında böceklerin üremesini önlemek için kullanılır (HUS, 1969).

Defneyağı saf olarak ya da diğer yağlarla karıştırılarak sabun sanayinde kullanılmaktadır. Defneyağından yapılan sabunlar iyi bir temizleyici olduğu kadar vücut ve başta sivilce ve yaraları iyileştirici, saç yumuşatıcı ve kepekleri dökücü özelliklere sahiptir. Defneyağından romatizma ağrılarını giderici ve terletici özellikleri nedeni ile kimya ve ilaç endüstrisinde de yararlanılmaktadır (BOZKURT, 1982).

1.1.5. Defneyağı Üretimi:

Defneyağı, defne meyvalarından üretilmektedir. Eylül sonu ve ekim başında olgunlaşan defne meyvaları, ağaçlardan dökülmeden toplanarak basit yöntemlerle yağı çıkarılmaktadır.

Ülkemizin Doğu Karadeniz'den İskenderun'a kadar olan bütün sahil şeridindeki defnelikler, bir yıl çok, bir yıl az olmak üzere her yıl meyva vermelerine rağmen defneyağı üretiminin teknik yolları bilinmediğinden, ülke ekonomisi için önemli bir servet yok olmaktadır. Defne ağaçlarının bir yıl az, bir yıl çok meyva vermelerinin yanında, yaprak üretimi yapılan ağaçların meyva verimleri de düşük olmaktadır (ERCAN, 1983).

1.1.6. Defne Yaprağı Üretimi

Ülkemizde daha çok makilik alanlarda doğal olarak yetişen defneliklerimiz orman rejimine tabidir. Defne yaprağı ve defne meyvası, Tarım ve Orman Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü'nün 12 Temmuz 1982 tarih, PÜ-PU-1-4104-1-970 sayılı ve 161-A No. lu tebliğ esaslarına göre yapılmaktadır.

Defne ağacı yurdumuzun Doğu Karadeniz'den İskenderun'a kadar olan sahil şeridi başta olmak üzere, her bölgenin ormanlık alanlarında bulunmakla beraber, defne yaprağı ana üretim bölgeleri Güney Ege ve Batı Akdeniz kıyı şerididir. En kaliteli defne yaprağı İzmir'in güneyinden, özellikle Marmaris ve Karaburun'dan elde edilmektedir. (ERCAN, 1983)

1.1.7. Defne Esansı Üretimi

Defne esansı, defne (*Laurus nobilis*) yapraklarından elde edilen eterik yağıdır. Defne yapraklarından subuharı destilasyonu yolu ile elde edilmektedir. Bu yağın başlıca üreticisi ülkeler Yugoslavya, Arnavutluk, Fas, Mısır, Lübnan, İngiltere ve Türkiye'dir. Defne yaprağı yağı oldukça pahalı bir ürün olmakla beraber, çok farklı fiyatlarla satılmasından, farklı kalitelerde malın üretilip pazarlandığı anlaşılmaktadır (ERCAN, 1983).

1.2. Uçucu Yağlar

Uçucu yağlar, aromatik bitkilerden veya bitkisel droglardan elde edilen kendine has koku, tat, renk ve görünümleri yanısıra uçucu özelliğe sahip, yağımsı karışıklardır. Oda sıcaklığında kapalı halde muhafaza edildiklerinde genelde sıvı bazen donabilen uçucu yağlar açıkta bırakıldıklarında ise bu ortamda buharlaşabilmektedirler. Esans, aromatik yağ, eterik yağ gibi isimlerle de anılan uçucu yağlar bitkilerde bazı istisnalar olsa da genellikle özel salgı organlarında bulunurlar. Uçucu yağların bitkide doğrudan doğruya protoplazmada ya da hücre ceperinin reçinemi tabakasının dekompozisyonu ile olduğu ileri sürülmektedir. Ayrıca bazı uçucu yağlar glikozitlerin dekompozisyonu ile oluşmaktadır.

Çoğunun yoğunluğu sudan hafif olan uçucu yağlar su yüzeyinde toplanır. Ancak bileşimlerindeki oksijenli bileşiklerin bir kısmı suda çözünmektedir ve bu sayede aromatik sular hazırlanabilmektedir. Petrol eteri, benzen, eter, etanol gibi birçok organik çözücüde çözünebilen uçucu yağlar sulu etanolde çözünebilirliğiyle sabit yaqlardan ayrılırlar. Uçucu yağın belli derecede etanolde çözünürlük oranı saflık kontrolünde yardımcı olur. Kırılma indisleri yüksek olup çoğu optik aktiftir. Spesifik çevirmeleri uçucu yağın tanınmasını sağlarken kırılma indisleri, polarize ışığı çevirme derecesindeki farklılıklar da safliğinin bozulduğunu gösterir. Uçucu yağlar genellikle destilasyonla ancak bitkinin ışıya dayanıklılığına, uçucu yağın miktarına, suda çözünüp çözünmemesine ve bileşenlerine bağlı olarak organik çözücü ile tüketme, sıkma, süperkritik gaz ekstraksiyonları ile elde edilirler. Destilasyon ile uçucu yağ eldesi su destilasyonu, buhar destilasyonu, su-buhar destilasyonu, kuru destilasyon ve hidrofüzyon olmak üzere çeşitli yöntemlerle yapılır (BERK, 1953; TYLER, 1988; BUCHBAUER, 1995; ÜNAL, 1996'dan).

Uçucu yağ taşıyan bitkiler, daha çok, sıcak iklim bölgelerinde yetişmektedir. Tropik ve subtropik bölgelerle ılıman iklim kuşağının sıcak bölgelerinde de kokulu bitkiler bulunmaktadır. Ülkemizi de alan Akdeniz Bölgesi ise, uçucu yağ taşıyan bitkiler açısından en zengin bölgelerden biridir.

Bitkilerden elde edilen uçucu yağlar genellikle ve bilhassa taze elde edildikleri zaman renksizdir, fakat uzun süre beklemekle oksitlenebilir, reçineleşebilir ve renkleri

koyulaşabilir. Bu nedenle uçucu yağılar serin ve kuru bir yerde, iyi kapalı ve özellikle dolu olarak, renkli şişelerde saklanmalıdır.

Uçucu yağların pek çoğu renksiz olduğu halde kırmızı ve mavi renkli uçucu yağılar da vardır. Tarçın ve karanfil yağıları kırmızı, papatya yağı mürekkep rengindedir.

Uçucu yağılar su ile karışmadıklarından ve su yüzeyinde yağlı bir tabaka halinde toplandıklarından yağ adıyla anılmakta iseler de, sabit yağılarla uçucu yağılar arasında önemli farklılıklar vardır. Uçucu yağılar subuharı ile sürüklenebildiği, süzgeç kağıdı üzerinde leke bırakmadığı halde sabit yağılar subuharı ile sürüklemezler ve süzgeç kağıdına damlatıldığında kalıcı, yağlı bir leke bırakırlar. Ayrıca sabit yağılar, genellikle sulu etanolde çözünmezler.

Uçucu yağılar, yağ asidi-gliserol esteri yapısında olmadığından zamanla açılamaz, ancak ışık ve hava ile zamanla oksitlenir ve reçineleşirler.

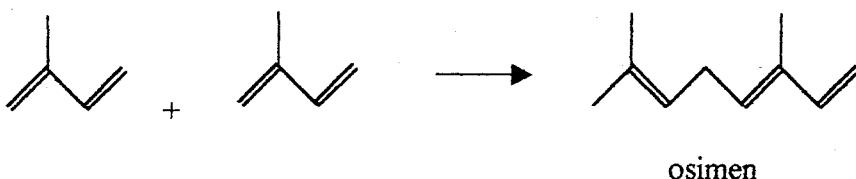
Uçucu yağılar, oldukça fazla sayıda bileşigin karışımından oluşmuşlardır, bu nedenle, kimyasal yapı bakımından büyük farklılıklar gösterirler. Genellikle hidrokarbonlar ve oksijenli hidrokarbon türevlerinden meydana gelmişlerdir. Uçucu yağıların çoğu terpenoit kökenlidir. Terpenlerin oksitlenmesiyle oksijenli türevler oluşur ve bunlar yağa özgün tat, koku ve terapötik özellikler verirler.

Organik bileşiklerin birçoğuna, hidrokarbon, alkol, keton, aldehit, ester, oksit, eter ve bunlara benzer yapıdaki diğer bileşiklere birarada rastlanabilir, ancak birkaç uçucu yağ tek bir maddeden oluşmuş gibidir. Örneğin ökaliptüs esansında %80 ökaliptol, karanfil esansında %85 fenolik maddeler ve başlıca öjenol bulunmaktadır, hardal yağında ise %93 alil izotiyosiyanat vardır (TANKER ve TANKER, 1998).

1.3. Terpenler

Terpenler doğada bitki reçinelerinde ve uçucu yağılarında bulunur. Uçucu yağlar gliseritlerden farklı olarak leke bırakmadan buharlaşabilen, güzel kokulu yağlardır. Parfüm sanayinde kullanılır. Çiçek, yaprak veya meyvalardan subuharı damıtması, özütleme (hekzan, sıvı CO₂) veya presleme yöntemleriyle elde edilir.

Terpenler izopren (2-metil-1,3-bütadien) birimlerinin birleşmesinden oluşurlar.



Terpenlere bu nedenle izoprenoitler de denir. Açık zincirli veya halkalı olabilirler, çift bağlar, hidroksil, karbonil grupları ve diğer işlevsel grupları içerebilirler. Heteroatom içeren bileşiklere terpenoitler adı verilir. (ÖZKAN, 1997).

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

Monoterpenler (C₁₀ - 2 izopren birimi)

Seskiterpenler (C₁₅ - 3 izopren birimi)

Diterpenler (C₂₀ - 4 izopren birimi)

Triterpenler (C₃₀ - 6 izopren birimi)

Tetraterpenler (C₄₀ - 8 izopren birimi)

Uçucu yaqlarda çoğu kez monoterpen yapısında olan maddelerle bazı seskiterpenlere rastlanmaktadır. Çünkü bunlar uçucu karakterde olan maddelerdir. Seskiterpenlerin bir kısmı ile diterpen ve triterpenler uçucu olmayan maddelerdir. Bunlar da bitkilerdeki uçucu yağı içinde erimiş olarak bulunurlar, ancak subuharı ile sürüklene mediklerinden, elde etme sırasında uçucu yağı geçemezler. (TANKER ve TANKER, 1998).

1.3.1. Monoterpenler

Monoterpenler 2 izopren molekülünden oluşan 10 karbonlu bileşiklerdir. Bitkilerde, omurgalı hayvanlarda, böceklerde, deniz organizmalarında ve alglerde bulunmaktadır. Geniş kullanım alanına sahip olan monoterpenler parfüm, gıda maddelerinde kokulandırıcı olarak kullanılırken bazılarının da antifungal, antibakteriyel, antikanserojen etkisi bulunmaktadır (TANKER ve TANKER, 1998).

Monoterpenler zincirli, tek halkalı veya çift halkalı olabilirler.

1.3.2. Zincirli monoterpenler

Zincirli monoterpenlerde halka yoktur, 2,6-dimetiloktan iskeletini taşır ve üç çiftte bağları vardır.



2,6-dimetiloktan

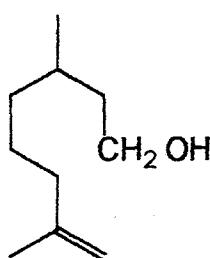


Mirsen ($C_{10}H_{16}$)

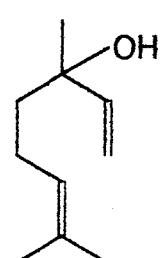


Osimen ($C_{10}H_{16}$)

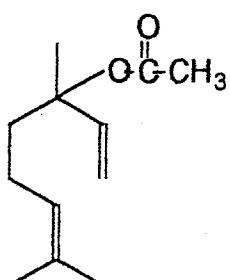
Zincirli monoterpenlerin oksijenli türevleri primer alkol, tersiyer alkol, ester ve aldehit grupları taşıyabilir, monoetilenik ya da dietilenik olabilir.



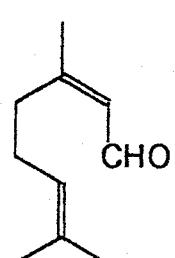
Sitronellol



Linalool



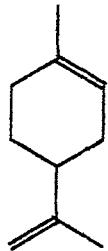
Linalil asetat



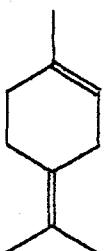
Sitral

1.3.3. Tek Halkalı Monoterpenler

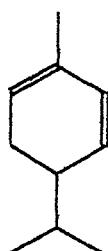
Tek halkalı monoterpenler çoğunlukla, p-mentan iskeleti taşırlar. Bu bileşiklerde çift bağ iki tanedir.



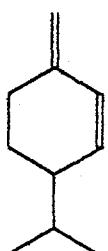
Limonen



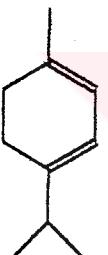
Terpinolen



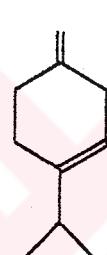
α -fellandren



β - fellandren



α - terpinen

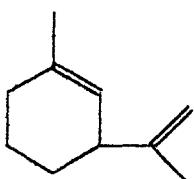


β - terpinen



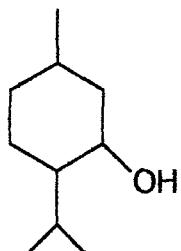
γ - terpinen

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

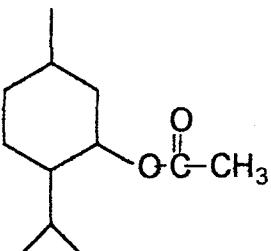


Silvestren

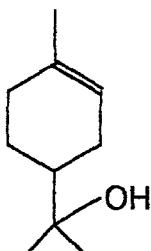
Tek halkalı monoterpenlerin oksijenli türevleri sekonder ya da tersiyer alkol, ester, keton, epoksit ve peroksit grupları taşıyabilir. Bu bileşikler dietilenik, monoetilenik veya doymuş olabilir.



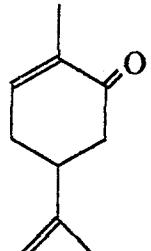
Mentol



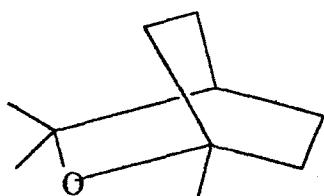
Mentil asetat



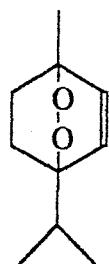
8-Terpineol



(Karvon)



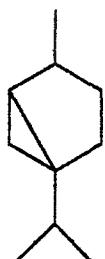
1,8-Sineol (Ökaliptol)



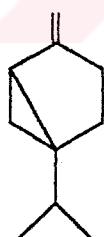
Askaridol

1.3.4. Çift Halkalı Monoterpenler

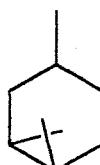
Çift halkalı monoterpenler sabinan, piran ya da kamfan iskeletinden türemişlerdir ve bir çift bağ taşırlar.



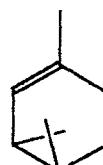
Sabinan



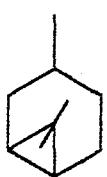
Sabinen



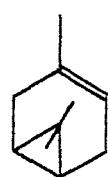
Karan



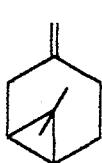
Karen



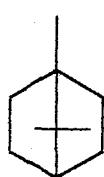
Pinan



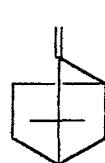
α -Pinen



β -Pinen

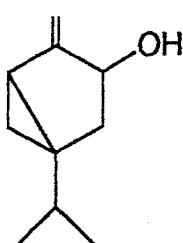


Kamfan

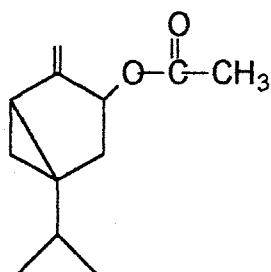


Kamfen

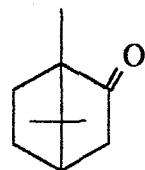
Çift halkalı monoterpenlerin oksijenli türevleri sekonder alkol, ester ya da keton grupları taşırlar. Bu bileşikler monoetilenik veya doymuş olabilirler.



Sabinol



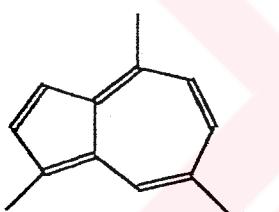
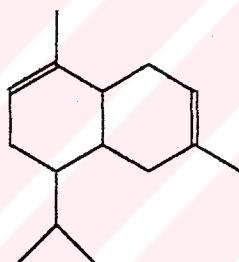
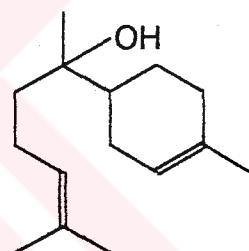
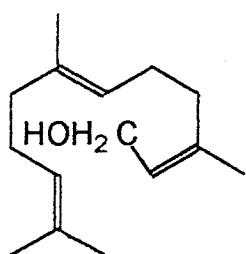
Sabinol asetat



Kafur

1.3.5. Seskiterpenler

Seskiterpenler 15 karbonlu bileşiklerdir. Bunların da zincirli, tek halkalı veya çift halkalı yapıları ve oksijenli türevleri bulunur.

Azulen
(bisiklik)Kadinen
(bisiklik)Bisabolol
(monosiklik)Farnesol
(asiklik)

1.4.Uçucu Yağların Bileşenlerinin Ayrılması

Terpenik ve aromatik maddelerin, oksijensiz veya oksijenli türevlerinden birçoğu, bir uçucu yağda, karışım halinde bulunmaktadır. Terpenik maddelerden oksijensiz olanlar çoğunlukla kolay uçucudurlar ve uçucu yağ soğutuldukça, oldukça düşük derecelerde bile, sıvı halde kalırlar. Oksijenli türevler ise daha az uçucudur ve uçucu yağ soğutulduğu zaman birçoğu çökerek, oksijensiz bileşiklerden az veya çok ayrılabilir. Bazı uçucu yağlarda çöken kısmada, istisna olarak, doymuş hidrokarbonlar bulunabilir.

Uçucu yağların soğutulunca çöken kısmına stearopten, bu koşullarda sıvı halde kalan kısmına ise elaoften adı verilir. Uçucu yağlara fraksiyonlu destilasyon uygulandığı zaman da ilk geçen fraksiyonlar, elaoftenden oluşan oksijensiz bileşiklerdir. Uçucu yağı Al_2O_3 sütununda, pentan ile yıkamak suretiyle oksijensiz bileşikleri ayırmak olanağı da vardır. Kalan oksijenli türevler, sütundan etilasetat ile elüe edilip alınabilir.

Terpenlerin oksitlenmesiyle meydana gelen oksijenli türevler, uçucu yağa kendine özgü kokusunu, tadını ve terapotik özelliğini verir.

Uçucu yağların bileşiminde bulunan maddelerin tanınması için, her şeyden önce bu maddelerin birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bu amaçla fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu çöktürme ve kromatografik yöntemler kullanılır. Kromatografik yöntemlerden kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi kullanılmakta ise de en iyi sonuçlar gaz kromatografisi ile elde edilmektedir.

Gaz kromatografisinin tekniği, gazların belirli sıcaklıkta ve taşıyıcı bir gazın akış hızında, çözünürlük farkları nedeniyle, bir sıvı fazın içinde ayrılmaları esasına dayanır. Buna gaz-sıvı kromatografisi adı verilmektedir.

Gaz kromatografisinin ikinci bir tipi gaz-katı kromatografisidir. Burada ayırm, belirli sıcaklıklarda ve adsorpsiyon-desorpsiyon dengesine bağlı olarak, bir katı faz üzerinde yürüür (TANKER ve TANKER, 1998).

1.5. Uçucu Yağların Fonksiyonları

Gelişme gösteren canlı bir bitki dışarıdan bazı maddeleri absorbe ederek yapı taşlarına dönüştürür. Bu yabancı maddelerin bitki sisteminde yeniden şekillenişi olayı olan asimilasyon için enerjiye ihtiyaç vardır ve bu enerji asimile edilen maddelerin bir kısmının bir seri tepkime ile yükseltgenmesi sonucu oluşmaktadır. Bu yeniden oluşum ve enerji üretimi tepkimeleri bitki gelişmesinde bir denge içinde görünür. Bazı bitki materyali devamlı bir değişim ve yeniden oluşum akışını devam ettirirken bir başka kısım tepkimeler ürünü materyal ise bu kesintisiz tepkime akışı zincirinde yer almaz. Sellüloz gibi ürünlerden bazıları hücre duvarına katkıda bulunurken, nişasta gibi diğer bazı ürünler gerektiğinde tepkime akışı zincirine katılmak üzere enerji ve organik materyal kaynağı olarak depolanır.

Sellüloz, nişasta gibi materyallerin bitki sistemindeki fonksiyonlarının kolayca belirlenebilmesine karşın alkoloидler, antosianinler, flavonlar, eterik yağlar, reçineler, balsamlar ve lateks gibi diğer bir kısım materyalin fonksiyonunu belirleyebilmek oldukça zor görünekmektedir.

Bu materyallerden eterik yağların fonksiyonları konusunda farklı görüşler vardır. Her bitkinin kendine has kokusuna kaynak teşkil eden bazı organik maddeler içeren eterik yağların hayvanları cezbetme veya uzaklaştırma, böylece de polenleşmeyi kolaylaştırma veya hayvan zararlarından koruma işlevi yapmak yanında, yedek besin, yaralanmalardan koruyucu, hücre sıvısının yoğun evaporasyonunu önleyici vernik görevi yapmak gibi fonksiyonları vardır. Birçok kimyaci bu görüşü paylaşmakta ve bitki gelişmesinin bir sonucu olarak olduğu gereklisiyle de bu tür materyale atık ürün demektedirler (TSCHIRCH, 1936; ACAR, 1985' den).

Bazıları ise eterik yağların atık ürün olduğu görüşünü reddederek, bunların indirgeme-yükseltgeme tepkimelerinde aktif rol alan hidrojen verici bileşenleri içerdiklerini, 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 olarak bazı hücre ve doku kısımlarında depolandığı problemidir. Bu konuda birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Örneğin: defne bitkisinde yaprakta hücre dış selüloz duvarının oluşması ile olgunlaşmanın başlangıcından itibaren bazı hücrelerin farklılığı ve bu farklılaşan hücrelerin düşük nişasta oranı, plastidik yapısı

(özel metabolik aktiviteler gösterebilme özelliği) ve normal hücrelerden çok daha iri olmakla ayırt edildikleri, yağ biyosentezinin de bu plastidik yapı içinde başladığı belirlenmiştir (MARON-FAHN, 1979).

İklim, toprak ve diğer değişkenlerin fizyolojik etkilerini teorik olarak belirleyebilmek çok zor olmakla birlikte; birçok faktörün, bitkilerin değişik kısımlarında değişik miktar ve kompozisyonda yağ oluşumuna neden olacak etkinliği olduğu, bu yönde yapılan çeşitli çalışmalarla ortaya konmuş bulunmaktadır. Örneğin: Seylan tarçınının (Ceylon cinnamon) kabuğunda cinnamic aldehid, yaprağında eugenol, köklerinde de camphorca zengin eterik yağ bulunmaktadır. Eterik yağ oluşumu, ışıkta gölgeye nazaran daha çok olmaktadır. Çiçeklenme zamanında yaprak yağı miktarı azalmakta ve çiçeklenme olayında tüketileceği yargısına varılacak şekilde, alt yapraklardan çiçeklenen kısımlara doğru bir yağ akışı olmaktadır (ACAR, 1985).

Genetik özellikler, hibritleşme, mutasyon olayları da yağ oluşumunu ve kompozisyonunu önemli ölçüde etkilemektedir. Bazı sistematik çalışmalarında çok güvenilir ölçüt olarak eterik yağ bileşimi de değerlendirilmektedir (DORMAN, 1976).

1.6. Uçucu Yağların Elde Edilmesi

1.6.1. Subuharı Destilasyonu

En yaygın yöntem subuharı ile damıtma yöntemidir. Genelde en iyi verim, saf ürün, oldukça basit donanımla en ucuz üretim bu yöntemle sağlanır. Ancak subuharı sıcaklığında bozunan bileşenleri olan uçucu yağlar bu yöntemle elde edilemez. Subuharı ile damıtılan yağ oranı düşük olduğunda veya suda çözünürlük fazla olduğunda, yağ su fazından ayrılamaz, kokulu su elde edilir.

Genelde, en çok uçucu yağın bulunduğu çiçeklere subuharı damıtması uygulanamaz. Böyle durumlarda özütleme yöntemleri kullanılır.

1.6.2. Uçucu Çözüçülerle Öztleme

Dietileter, karbonsülfür, kloroform, petrol eteri, metil klorür, benzen gibi çözüçüler öztleme için kullanılır. En yayğını hekzan fraksiyonudur. Karbonsülfür hoş olmayan koku bıraktığından, benzen renkli ekstrakt oluşturduğundan ve zehirli olduğundan artık kullanılmamaktadır.

Çiçekten ekstraktör denilen silindirik kaplarda ortalama üç kez taze çözücüyle özütlendir (toplam süre ~24 saat). Çözücü uçurulduktan sonra geriye erimiş mum görünümünde uçucu yağ kalır, konkret esans veya sadece konkret adı verilir.

Konkret, içindeki mumları eterik yağıdan ayırmak için alkolde çözünür. Çözelti 0 °C' nin altına soğutulduğunda mumlar çöker ve filtre edilerek ayrılır. Uçucu yağların alkol çözeltilerine absolut esans veya sadece absolut adı verilir.

1 kg çiçekten oda sıcaklığında petrol eteri özülemesiyle 1.7-2.5 g gülyağı, 2.0-4.0 g portakal çiçeği esansı, 1.6-2.3 g yasemin esansı elde edilir.

1.6.3. Uçucu Olmayan Çözüçülerle Öztleme

1.6.3.1. Enfloraj (Oda Sıcaklığında Öztleme + Absorbsiyon)

5 cm derinliğinde 50-80 cm büyülüüğündeki tahta çerçevelere yerleştirilmiş cam levhalara ~3 mm kalınlığında yağ sürürlür. Çiçekler yağ tabakasının üstüne serilir. Çerçeveler üst üste istiflenir. Üstteki çerçevenin camının alt tarafı da yağılanır. İki yağ tabakası arasındaki çiçeklerin eterik yağı yağa geçer. Yasemin 24 saat, tuberos 72 saat süreyle enfloraj edilir. Bu şekilde elde edilen kokulu yağlara çiçek pomadı, bunların alkol çözeltilerine pomat konsantresi denir.

Çiçek pomadından saf esans üretimi konkretten absolut üretimi gibi gerçekleşir. Alkolle öztleme yapılır. Yağlar soğutularak çöktürülür ve süzülür. Alkol uçurularak saf esans elde edilir.

1.6.3.2. Mazerasyon-Infuzyon- Sıcak Enfloraj

Bu yöntemde öztleme 50-70 °C’ de erimiş halde bulunan bitkisel ve hayvansal katı yağlar veya parafinle yapılır. Çiçekler çuvallar içinde sıcak yağa batırılır ve 48 saatte kadar dinlendirilir.

Öztleme sonrası hidrolik presleme veya santrifüj ile yağı bitkilerden ayılır ve yeni çuvallar batırılır. Bu işlem 10-15 kez yinelenir. Aynı enfloraj uygulamasında olduğu gibi eterik yağı alkolle yağıdan ayrılır. Yağlar sabun üretiminde kullanılır.

Bu yöntemle menekşe, gül, portakal çiçeği inci çiçeği (*convallaria majalis*) esansları elde edilir.

Enfloraj yöntemiyle elde edilen uçucu yağ verimi çözücü özütlemesine oranla daha fazladır. Nedeni, enfloraj sırasında enzimlerin etkisiyle parçalanan ve uçucu yağılara dönüşen glikozidlerin varlığına bağlanmaktadır.

1.6.4. Süper Kritik Akuşkan Özütlemesi

Süper kritik akışkanlarla (örneğin CO₂) bitkilerden, gıda maddelerinden doğal ürünlerin özütlənməsi günümüzde giderek yaygınlaşan bir yöntemdir. Kahveden kafeinin özütlənməsi ile ilk kez endüstriyel kullanım alanını bulan bu yöntem hızlı, verimi yüksek, ucuz, çevre dostu olması, atık bırakmayan ve toksik olmayan CO₂ ile çalışılması gibi özellikleri nedeniyle diğer yöntemlere üstünlükleri olan bir yöntemdir. Yüksek basınçta (200-350 atm) ve sıcaklıklarda (20-80 °C) öztleme yapılır. Bileşenlerin termal bozunmaya uğramayacakları bir sıcaklık seçilir.

1.6.5. Pres Yöntemi

Portakal, mandalina, limon, bergamot gibi turuncgil meyvalarının uçucu yağları preslenerek çıkarılır. Subuharı damıtması güzel kokunun bozulmasına yol açar; bu nedenle uygulanmaz (ÖZKAN, 1997).

1.7. Uçucu Yağların Miktar Tayini

Uçucu yağların miktar tayini için biri volümetrik diğerı gravimetrik iki yöntemden faydalankmaktadır. Volümetrik miktar tayini yöntemlerinin esası, uçucu yağ taşıyan bitkiden subuharı destilasyonuyla ayrılan uçucu yağı dereceli bir bürette toplayarak hacmini ölçmektir.

Bu yöntemle uçucu yağ miktarı hacim/ağırlık olarak bulunur. Yağın yoğunluğu ölçülerek, ağırlık/ağırlık olarak yüzde hesaplanır.

Gravimetrik yöntemde ise uçucu yağ su buharı destilasyonu ile ayrılır ve su-yağ karışımından oluşan destilat, tuz ile doyurulduktan sonra organik bir çözücü ile çekilir. Çözücü, darası alınmış bir kapta uçurularak kalan uçucu yağın ağırlığı ölçülür ve ağırlık/ağırlık olarak % miktarı hesaplanır (TANKER ve TANKER, 1998).

1.8. Kromatografi

Kromatografi, çeşitli maddelerin, hareketli bir faz yardımıyla, sabit bir faz üzerinde, değişik hızlarla hareket etmeleri veya sürüklenebilmesi esasına dayanır. Kromatografi yardımıyla başka metotlarla birbirlerinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkansız olan maddeleri, saf olarak ayırmak mümkündür.

Kromatografi metotları, cam veya metal borular içinde gerçekleştirilirler. Cam veya metal borular, bu amaçla ince veya gözenekli bir katıyla iyice doldurulurlar. Böyle bir dolguya sabit faz veya kolon denir. Sistem ya bu haliyle kullanılır veya bu katıya bir sıvı emdirilir ve bu sıvı sabit faz gibi kullanılır. Yukarıda adı geçen gözenekli sabit fazın yerini, özel olarak yapılmış kalın süzgeç kağıtları veya cam levha üzerine tutturulmuş toz halinde maddelerden meydana gelmiş ince bir tabaka alabilir. Bu fazların içinden bir hareketli faz geçirilerek veya yürütülerek maddeler ayrılır.

Başlıca kromatografi türleri; adsorpsiyon kromatografisi, dağılma kromatografisi, kağıt kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, iyon değiştirmeye kromatografisi ve gaz kromatografisidir.

1.8.1. Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisinde iki faz vardır. Bunlar;

- 1.Yarıçapı küçük, uzun bir boru içine yerleştirilmiş geniş yüzeyle (gözenekli) bir maddeden meydana getirilen sabit faz (kolon),
- 2.Bu sabit faz içindeki geniş yüzeyle (gözenekli dolgu) madde arasından kolaylıkla geçen hareketli faz.

Gaz kromatografisinde hareketli faz gazdır ve adını da bundan almıştır. Sabit fazın yapısına göre gaz kromatografisi ikiye ayrılır.

1. Sabit fazı katı olan gaz-katı kromatografisi,
2. Sabit fazı sıvı olan gaz-sıvı kromatografisi.

Gaz-katı kromatografisi adsorpsiyon olayına dayandığından bununla elde edilen pikler kuyrukluurlar. Böyle kuyruklu pikler ayırmaları güçleştirirler. Bundan dolayı gaz-katı kromatografisi çok az kullanılır ve gaz kromatografisi denince hatırla gaz-sıvı kromatografisi gelir. Gaz kromatografisinde aktif kömür, alüminyum oksit, silikajel gibi maddeler kullanılır.

Gaz-sıvı kromatografisinde yüzeyi geniş gözenekli katı maddeye özel bir sıvı emdirilir. Bu sıvı, katı maddenin gözenekleri dahil bütün yüzeyine dağılır ve sabit bir faz gibi davranışır. Hareketli olan gaz fazı bu fazın içinden kolaylıkla geçer. Bu kromatografi çeşidine etkin olan olay dağılmadır. Analizi yapılacak numune içindeki maddeler bu iki faz arasında özelliklerine göre dağılırlar.

Gaz kromatografisine konan numune içindeki maddeler, azot, helyum gibi özel bir gazla sabit faz içinde sürüklendirirler. Bu arada numune içindeki maddeler sabit fazla aralarındaki ilgiye göre az veya çok tutunurlar. Taşıyıcı gaz tarafından dedektöre, oradan da atmosfere atılırlar. Gazların sabit fazla hareketli faz arasında dağılmalarında, çözünürlük, bağlanma, adsorplanma, moleküller süzülebilme gibi olaylar etkin olabilir (GÜNDÜZ, 1993).

1.8.2. Sıcaklık Kontrolü

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

Ayrılma sırasında karışımı oluşturan bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri birbirinden çok farklı olabilir. Bu durumda kolonu, ayrılma süresince aynı sıcaklıkta tutmak ayırmayı süresini uzatır; düzgün bir ayrılma gerçekleşmez. Uygun elektronik düzenekler yardımıyla kolon sıcaklığını kontrollü olarak ayrılma süresince yükseltmek bu sakıncaları ortadan kaldırır. Bu işleme sıcaklık programlaması denir.

Sıcaklık programlamasında başlangıç sıcaklığı olarak, ayrılacak bileşiklerin en düşük kaynama noktası olanın altında bir sıcaklık seçilir. En yüksek kaynama noktası olanın kadar da sonlanma sıcaklığı seçilir. Bu sıcaklığın seçiminde kullanılan sabit fazın dayanabileceği maksimum sıcaklık göz önüne alınır (ERDİK, 1987)

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

GILDEMEISTER (1965), defne yapraklarında %1-3 oranında hoş kokulu uçucu yağ bulunduğu saptamıştır.

TEISSEIRE (1966), defne yaprağı uçucu yağına 15 mmHg basınçta fraksiyonlu damıtma yapmıştır. 40-70 °C'de yağın % 60'ı ayrılmıştır. Ayrılan bu fraksiyonun %25'i α -pinen, kamfen, sabinen, limonen, karen gibi hidrokarbonlar ve %35'inin 1,8-sineol içeriği saptanmıştır.

PERTOLDI ve ark. (1968), Türk ve Yunan defne yapraklarına buhar destilasyonu uygulayarak eterik yağlarını ekstrakte ederek verimleri sırasıyla %0.98 ve %0.80 olarak buldular.

PRUIDZE ve ark. (1971), defne yapraklarını farklı koşullarda saklayarak uçucu yağ miktarında meydana gelen değişikliği incelemiştir. Yapraklar on iki ay hava alacak şekilde saklandığında uçucu yağının %28; kağıt ambalajda saklandığında %17; selofan ambalajda saklandığında %7.5; varillerde saklandığında %6.0 oranında azaldığını, fakat uçucu yağ bileşiminin değişmediğini belirlemiştir.

YOSHIDA ve ark. (1979), erkek ve dişi defne ağaçları yapraklarının eterik yağlarını ince tabaka kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Hem erkek hem dişi bitkilerde α -terpineol, linalol, öjenol, linalil asetat ve β -pinen olduğu belirlendi. Erkek bitkilerde β -pinen içeriği genç yaprlarda yaşlı yaprlara oranla daha fazla iken linalol yaşlı yaprlarda daha fazla oranda bulunmuştur. Erkek bitkilerde dişi bitkilere oranla daha fazla linalol ve β -pinen bulunurken daha az 1-8-sineol tespit edilmiştir.

NIGAM ve ark. (1960), defne meyvası eterik yağını incelemiştir (ACAR, 1985).

IKEDA ve ark. (1962), defne dahil bazı eterik yağların monoterpen hidrokarbon bileşenlerini gaz kromatografi yöntemiyle belirlemiştir (ACAR, 1985).

CHOW ve ark. (1965), Çin defnesi eterik yağını fraksiyonlarına ayırarak, fraksiyonları silika jel ve ince tabaka kromatografi yöntemleri ile analiz ederek bazı terpenoid hidrokarbon bileşenleri belirlemiştir (ACAR, 1985).

SKRUBIS (1972), Yunan defne eterik yağını gaz-sıvı kromatografi yöntemi ile analiz ederek, bazı bileşenlerini ve bu bileşenlerin oranlarını belirlemiştir (ACAR, 1985).

ZOLA ve ark. (1977), Fransız, İspanyol, Yugoslav ve Fas defneleri eterik yağlarını karşılaştırmıştır (ACAR, 1985).

YOSHIDA (1979), Japonya'da kültüre edilmiş Akdeniz defnesinde eterik yağ içeren dokuları, eterik yağ miktarları ve bileşimlerini incelemiştir (ACAR, 1985).

ACAR (1986), Kuşadası yöresindeki defne yaprağı eterik yağ miktarının sürgün yaşı ve üretim zamanına göre değişimini inceleyerek şu sonuçları elde etmişlerdir.

Çizelge 2.1. Eterik yağ miktarının sürgün yaşı ve üretim zamanına göre değişimi (ACAR, 1986)

Toplama Ayı	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 g yaprak)	
	1 Yaşlı Sürgünlerde	Çok Yaşlı Sürgünlerde
Mart	2,510	1,466
Nisan	1,907	1,103
Mayıs	1,643	1,866
Haziran	0,887	0,720
Temmuz	1,247	1,043
Ağustos	1,980	1,243
Eylül	1,900	0,680
Ekim	1,463	0,770
Kasım	1,710	0,987
Aralık	1,913	1,617

Çalışma sonucunda elde edilen tüm eterik yağ örneklerinin bileşimlerine iştirak eden başlıca bileşenler bakımından farklılık bulunmadığını belirtmiştir. Ancak bileşen gruplarının bileşime iştirak oranları, gerek eterik yağların elde ediliş tekniklerine, gerekse elde edildikleri yaprakların niteliğine yani üretim yoresi, sürgünlerin yaşı ve üretim zamanı gibi etmenlere bağlı olarak önemli farklılıklar göstermekte olup bu etmenlerin eterik yağıın miktarında da önemli farklılıklara neden olduğu belirlenmiştir. Eterik yağ miktarının sahil kesimi ve alçak rakımlarda sahil arası ve yüksek rakımlara nazaran daha fazla olduğu, genç sürgün yapraklarında yaşlı sürgün yapraklarına nazaran daha fazla olduğu belirlenmiştir.

ROQUE (1987), Carbowax kapiler kolonu ile Portekiz defne yapraklarının eterik yağıının GC analizini yaparak 18 bileşen belirlemiştir.

ACAR (1988), yaz dönemini kapsayan haziran, temmuz, ağustos aylarında Türkiye'nin farklı yörelerinde yetişen defne yapraklarını eterik yağ miktarı bakımından incelemiştir. Bütün bölgelerde yaprakların içерdiği eterik yağı esas bileşim itibariyle önemli bir farklılık göstermemekte olup, bileşim açısından yaprak kalite farklılığı bulunmadığını belirtmiştir. Eterik yağ miktarı açısından defnenin Türkiye genelinde yayılış gösterdiği coğrafi bölgeleri iki gruba ayırmıştır. Defne yaprağı eterik yağ oranı yüksek bölgeler: Batı Akdeniz, Doğu Akdeniz, Ege ve Doğu Karadeniz Bölgeleri. Eterik yağ oranı düşük bölgeler: Orta Karadeniz, Batı Karadeniz ve Marmara Bölgeleri.

Çizelge 2.2. Defne Yapraklarının Yaz Döneminde İçerdiği Eterik Yağ Miktarları (ACAR, 1988)

Coğrafi Bölge	Yöre	Eterik yağ ml/100 g kuru yaprak		
		Haziran	Temmuz	Ağustos
Doğu Karadeniz	1. Yöre	2,57	2,41	3,41
	2. Yöre	2,50	2,31	2,71
	3. Yöre	2,73	5,21	5,56
Orta Karadeniz	1. Yöre	1,73	2,21	2,06
	2. Yöre	1,67	3,98	2,87
	3. Yöre	1,76	3,64	2,07
Batı Karadeniz	1. Yöre	1,83	2,31	1,82
	2. Yöre	3,00	3,18	2,75
	3. Yöre	2,03	3,15	2,30
Marmara	1. Yöre	2,92	3,25	2,42
	2. Yöre	2,18	2,75	2,24
	3. Yöre	2,73	3,33	3,18
Ege	1. Yöre	3,08	3,14	3,97
	2. Yöre	2,69	2,99	3,66
	3. Yöre	2,76	2,99	3,57
Batı Akdeniz	1. Yöre	3,50	3,79	4,05
	2. Yöre	4,54	5,24	4,77
	3. Yöre	3,83	4,05	4,43
Doğu Akdeniz	1. Yöre	2,33	2,35	3,04
	2. Yöre	4,64	5,05	5,63
	3. Yöre	2,45	3,19	3,95

AKGÜL ve ark. (1989), beş ayrı bölgeden aldıkları defne yapraklarında başlıca %40,05-52,18 arasında sineol; %11,38-13,06 arasında α -terpinil asetat; %8,13-10,15 arasında sabinen bulmuşlardır.

BAYTOP (1990), defne yaprağı uçucu yağında % 50'ye kadar sineol bulunduğuunu açıklamıştır.

KUTUBIDZE ve ark. (1990), Rusya'da yetişen defne yaprağı eterik yağlarının gaz kromatografik analizlerini yaparak şu sonuçları elde etmişlerdir:

α -tujen (0.29-0.65%)	borneol (0.09-0.20%)
α -pinen (2.73-4.80%)	terpinen-4-ol (0.93-1.68%)
kamfen (0.17-0.36%)	α -terpineol (0.89-1.22%)
sabinen (7.04-10.08%)	karvon (0.04-0.16%)
β -pinen (2.97-4.26%)	bornilasetat (0.23-1.26%)
mirsen (0.73-2.38%)	α -terpinenilasetat + öjenol (14.61-21.29%)
α -fellandren (0.13-0.87%)	geranilasetat (0.02-0.07%)
3-karen (0-0.14%)	metilöjenol (1.25-4.35%)
α -terpinen (0.49-0.55%)	β -elemen (0.13-0.92%)
p-simen (0-0.37%)	β -karyofilen (0.31-1.95%)
1,8-sineol (29.37-49.35%)	α -humulen (0-0.26%)
γ -terpinen (0.71-1.57%)	asetoöjenol (0.02-0.20%)
trans-sabinen hidrat (0.03-0.15%)	δ -kadinen (0.09-0.77%)
terpinolen (0.46-0.49%)	karyofilen oksit (0.07-0.79%)
linalol (1.04-1.21%)	dibütil fitalat (0.20-0.25%)

PINO (1993), Fransa, İtalya ve İspanya'da yetişen defne yapraklarının eterik yağlarını karşılaştırmıştır.

Çizelge 2.3. Fransa, İtalya ve İspanya defne yapraklarının eterik yağlarının bileşimleri (PINO, 1993)

Bileşen	Fransa Yağı	İtalya Yağı	İspanya Yağı
α -Tujen	0.4	0.2	0.2
α -Pinen	7.1	15.9	11.6
Kamfen	2.9	0.9	0.7
Sabinen	4.5	6.5	5.2
α -Felandren	-	0.3	-
α -Terpinen	t	-	t
Mirsen	1.5	0.9	0.7
β -Pinen	5.9	6.5	4.9
Limonen	0.5	0.2	0.5
1,8-Sineol	43.5	38.1	43.0
trans-Sabinen hidrat	0.6	0.1	0.1
γ -Terpinen	0.4	1.0	-
Terpinolen	1.1	0.2	0.1
Linalol	6.4	6.2	6.5
Borneol	1.1	1.5	0.1
Terpinen-4-ol	2.1	2.2	2.1
α -Terpineol	1.9	1.7	0.9
Nerol	t	0.7	0.7
Linalil asetat	2.7	0.4	2.1
Bornil asetat	2.3	0.4	0.5
Öjenol	2.5	3.0	1.2
α -Terpinenil asetat	4.5	7.0	6.0
Metil öjenol	1.4	3.0	3.8
β -Elemen	0.2	0.4	0.2
β -Karyofilen	1.5	0.4	0.1
Öjenilasetat	t	-	-
Elemol	-	-	t
α -Humulen	0.2	-	-
α -Selinен	t	t	-
β -Bisabolen	t	t	t
δ -Kadinen	t	0.6	t

BIONDI (1993), Sicilya' dan toplanan defne yapraklarının GC/MS analizini yaparak şu sonuçları elde etmiştir.

hekzanal (0.21%)	(Z)- β -osimen (t)
2-hekzanal (0.23%)	(E)- β -osimen (0.10%)
3-hekzanol (t)	γ -terpinen (0.56%)
trisiklen (t)	β -terpineol (0.18%)
α -tujen (0.41%)	terpinolen (0.21%)
α -pinen (4.92%)	linalol (26.89%)
benzaldehit (t)	borneol (0.25%)
kamfen (0.81%)	terpinen-4-ol (1.35%)
sabinen (7.11%)	α -terpineol (1.33%)
β -pinen (3.85%)	linalil asetat (0.06%)
1-okten-3-ol (0.07%)	bornil asetat (0.57%)
mirsen (0.65%)	α -terpinil asetat (7.35%)
α -fellandren (0.15%)	neril asetat (0.06%)
3-karen (0.19%)	metil öjenol (2.02%)
α -terpinen (0.31%)	β -karyofilen (0.47%)
p-simen (0.18%)	β -bergamoten (0.18%)
1,8-sineol (34.77%)	γ -kadinen (0.07%)
limonen (t)	

ÇELİK ve ark. (1996), İskenderun civarından temin edilen defne meyvası ve defne yaprağı sabit yağıının yağ asitlerini gaz kromatografisi ile analiz etmişlerdir.

Çizelge 2.4. Defne meyvası ve defne yaprağı sabit yağı yağ asitleri (ÇELİK ve ark., 1996)

Yağ asitleri	Defne meyvası yağı		Defne yaprağı yağı	
	mg/kg	%	mg/kg	%
Kaprik asit (10:0)	3124,00	0,84	28,00	2,39
Laurik asit (12:0)	62506,25	16,82	7,68	0,66
Pentadekanoik asit (15:0)	4465,26	1,20	31,63	2,70
Palmitik asit (16:0)	67809,17	18,26	243,62	20,83
Stearik asit (18:0)	7283,43	1,96	22,79	1,95
Oleik asit (18:1)	145515,39	39,17	142,17	12,25
Linoleik asit (18:2)	74135,43	19,96	212,25	18,15
Linolenik asit (18:3)	7467,70	0,66	481,47	41,16
Araşidik asit (20:0)	2231,43	0,60	eser	-
Eikosenoik asit (20:1)	1916,40	0,52	eser	-

KEKELIDZE ve ark. (1997), defne yaprağı ve meyvasının eterik yağlarının gaz-sıvı kromatografisi ile analizlerini yapmışlardır. Saptanan bileşenler α -tujen, α -pinen, kamfen, β -pinen, sabinen, mirsen, fellandren, limonen, β -fellandren, 1,8-sineol, γ -terpinen, p-simol, linalol, terpinen-4-ol, öjenol, metilöjenol, terpinil format. Toplam terpenoid içeriği meyvada %15 den az, yaprakta ise %27 den daha fazla bulunmuştur. 1,8-sineol defne yaprağı eterik yağında temel bileşeni olarak %32.7, meyva eterik yağında ise yapraktakinin yarısı olarak bulunmuştur. Terpinen-4-ol ise yaprakta %7-8 oranında bulunurken meyvada temel bileşen olarak %26.8 oranındadır. Terpinil format yaprakta ve meyvada sırasıyla %16.8 ve %18.2 olarak bulunmuştur.

ÖZEK ve ark. (1998), defne yaprağı uçucu yağını süperkritik CO_2 , su ve su buharı damıtaları ile elde ederek kimyasal bileşimlerini incelemiştir.

Çizelge 2.5. Farklı yöntemlerle elde edilen defne yaprağı uçucu yağıının bileşimi
(ÖZEK ve ark., 1998)

Bileşenler (%)	Destilasyon		Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonu	
	Su	Subuharı	40 °C / 80 bar	50 °C / 80 bar
α-Pinen	4,5	3,0	0,6	0,2
α-Tujen	0,4	0,3	<0,1	-
Kamfen	0,2	-	-	-
β-Pinen	3,7	<0,1	0,9	0,6
Sabinen	5,6	3,0	2,3	1,6
Bütilbenzen	-	5,2	-	-
Mirsen	0,1	0,2	-	<0,1
α-Terpinen	0,5	0,3	-	-
Dehidro-1,8-sineol	1,0	0,5	0,1	<0,1
Limonen	0,8	0,8	0,9	0,5
1,8-Sineol	49,7	54,2	43,0	40,2
γ-Terpinen	0,9	0,8	0,2	0,2
p-Simen	2,6	3,1	1,8	1,8
Terpinolen	0,2	0,1	-	-
trans-Sabinen hidrat	0,8	0,8	10,3	1,5
δ-Elemen	-	-	-	0,2
α-Ylangen	-	-	0,1	0,2
α-Kamfofen aldehit	-	-	0,1	0,7
Linalol	0,1	0,2	0,2	0,1
cis-Sabinen hidrat	0,7	0,6	2,9	1,4
trans-p-ment-2-en-1-ol	0,2	0,2	0,2	0,2
Pinokarvon	0,9	1,0	0,8	0,8
Bornilasetat	0,2	0,2	0,2	0,3
β-Elemen	-	-	0,2	0,2
Terpinen-4-ol	3,3	2,4	2,3	3,3
2-metil-6-metilen-3,7-oktadien-2-ol	0,2	0,1	0,2	0,2
cis-p-ment-2,8-dien-1-ol	0,6	0,3	0,4	0,4
Tuj-3-en-10-al	0,4	0,4	-	0,5
Mirtenal	0,8	0,9	0,7	0,8
Sabinaketone	0,3	0,2	0,5	0,5
trans-pinokarveol	1,0	1,0	1,0	1,1
δTerpineol	0,8	0,7	1,4	1,5
Kripton	-	-	0,2	0,2
α-Terpineol	2,0	1,4	2,2	2,5
α-Terpinenilasetat	5,3	7,6	10,8	13,8
trans-p-ment-2-en-1,8-diol	0,2	0,2	-	-
β-Selenen	-	-	0,5	0,6
trans-2-hidroksi-1,8-sineol	0,4	-	-	-
Karvon	0,3	-	-	-
cis-Piperitol	0,1	0,1	0,1	0,1
γ-Kadinen	-	-	-	0,2
cis-p-menta-2-en-1,8-diol	0,2	0,1	0,1	0,1
Mirtenol	0,7	0,6	0,8	0,8
Kuminaldehit	0,1	0,2	0,1	0,1
trans-p-menta-1(7),8-dien-2-ol	0,5	0,2	0,2	0,2
p-menta-1,5-dien-7-ol	0,3	0,3	0,4	0,4
trans-Karveol	0,3	0,1	0,1	0,1
p-Simen-8-ol	0,1	0,1	0,1	0,1

**Çizelge 2.5. (Devam) Farklı yöntemlerle elde edilen defne yaprağı uçucu yağıının
bileşimi (ÖZEK ve ark., 1998)**

	0,1	<0,1	0,1	0,2
Askaridol	0,1	<0,1	0,1	0,2
cis-p-menta-1(7),8-dien-2-ol	0,5	0,1	0,2	0,2
(Z)-3-hekzenil nonanoat	-	-	0,4	0,2
Karyofilen oksit	0,3	0,3	0,4	0,4
Metilöjenol	0,4	0,3	0,7	0,8
p-menta-1,4-dien-7-ol	0,2	0,1	0,2	0,1
Kumin alkol	0,3	-	3,1	2,4
Spatulenol	-	-	0,1	-
Hekzahidrofarnesil aseton	-	-	0,7	-
Sinnamil asetat	-	0,1	-	-
Öjenol	0,3	0,3	0,8	0,7
trans-metil isoöjenol	0,1	0,1	-	-
Karvakrol	0,2	0,2	0,3	0,2
β -Ödesmol	0,3	0,2	0,3	0,3
İntermedeol	0,1	<0,1	-	-
Karyofila-2(12),6-dien-5 β -ol	0,1	<0,1	-	-
Vanillin	-	-	0,2	0,1
Fitol	-	-	0,4	0,3
Hekzadekanoik asit	-	-	0,3	0,3

FREIXAS (1998), İtalya, Fransa ve Türkiye defne yaprağı uçucu yağılarını inceleyerek şu sonuçları elde etmiştir.

Çizelge 2.6. Farklı bölgelerin defne yaprağı uçucu yağılarının bileşimi (Freixas, 1998)

Bileşenler	İtalya (1994)	Fransa (1994)	Türkiye (Ekim 1995)	Türkiye (Aralık 1996)
α-Pinen	4,21	5,62	6,00	5,14
Sabinen	11,35	12,50	16,50	15,90
β-Pinen	2,50	3,17	4,40	3,00
β-Mirsen	1,38	2,33	1,70	1,40
α-Felandren	0,17	0,52	0,37	0,32
3-Karen	0,16	0,47	0,08	0,05
Limonen	0	0	0,46	0,32
p-Simen	3,17	2,11	2,80	0,04
1,8-Sineol	44,37	46,50	39,77	44,57
γ-Terpinen	0,57	0,48	0,66	0,90
Linalol	6,17	11,62	1,88	1,28
Borneol	2,43	0,92	2,10	0,02
Nerol	0,07	0,07	0,01	0,03
Geraniol	0,23	0,10	0,06	0,03
Linalil asetat	0,21	0,06	0,05	0
Terpinen-4-ol	1,08	3,61	6,70	5,50
Bornilasetat	0,74	0,98	0,41	0,33
α-Terpinenilasetat	14,2	7,40	10,14	9,80
Öjenol	0,86	0,45	5,20	5,13
Öjenolmetil eter	1,30	0,87	0,23	0,11
β-Karyofilen	1,08	0,19	0,40	0,31

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

Çalışmamız kapsamında Hatay'ın Batıayaz yöresinden (Haziran-Kasım 1999 ve Eylül-Aralık 2000) ve Antakya'dan (Temmuz-Kasım) aynı ağaçtan defne yaprakları toplanmıştır. Ayrıca defne meyvası [Batıayaz (1996, 1998, 1999), Samandağı (1999) ve Yayladağı (1999)] temin edilmiştir.

Defne yaprağı ve meyvalarının uçucu yağları elde edilerek gaz kromatografisinde analizleri yapılmıştır.

3.1. Kullanılan Kimyasal ve Aletler

Kimyasal Malzemeler

Sodyum sülfat (Na_2SO_4 , Merck, 1.06649.1000)

Dietil eter ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, Merck, 1.00921.5000)

Ksilen (C_8H_{10} , Merck, 1.08681.5000)

Aletler

Clevenger (Uçucu yağ miktar tayin aparatı)

Nem tayin aparatı

Nem tayin cihazı (Sartorius)

Isıtıcı

Öğütücü

3.2 Gaz Kromatografisi Çalışma Koşulları

Gaz Kromatograf : Hewlett Packard, HP 6890

Otomatik Enjektör : Hewlett Packard, HP 18593B

Dedektör : Mass Selective Dedector (MSD)

Sıcaklık : 250 °C

Taşıyıcı Gaz : He

Gaz Akışı : 30,9 ml/dak

Kolon : Kapiler kolon (HP-5 %5 Phenyl Methyl Siloxane,
HP-19091J-433), 30 m x 250 µm x 0.50 µm

Enjeksiyon Bloğu:

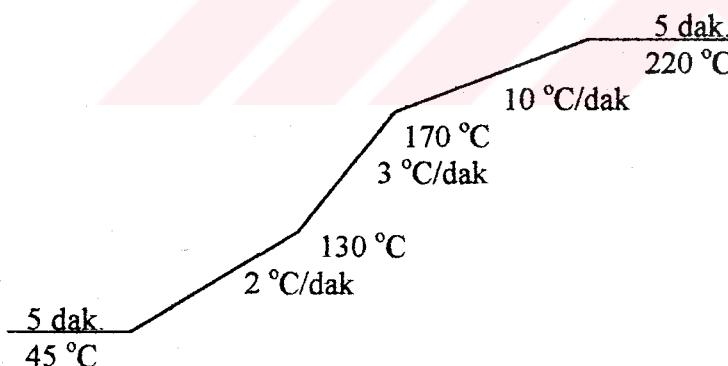
Mod : Split

Sıcaklık : 250 °C

Split Oranı : 20:1

Split Akışı : 26,7 ml/dak

Sıcaklık Programı:

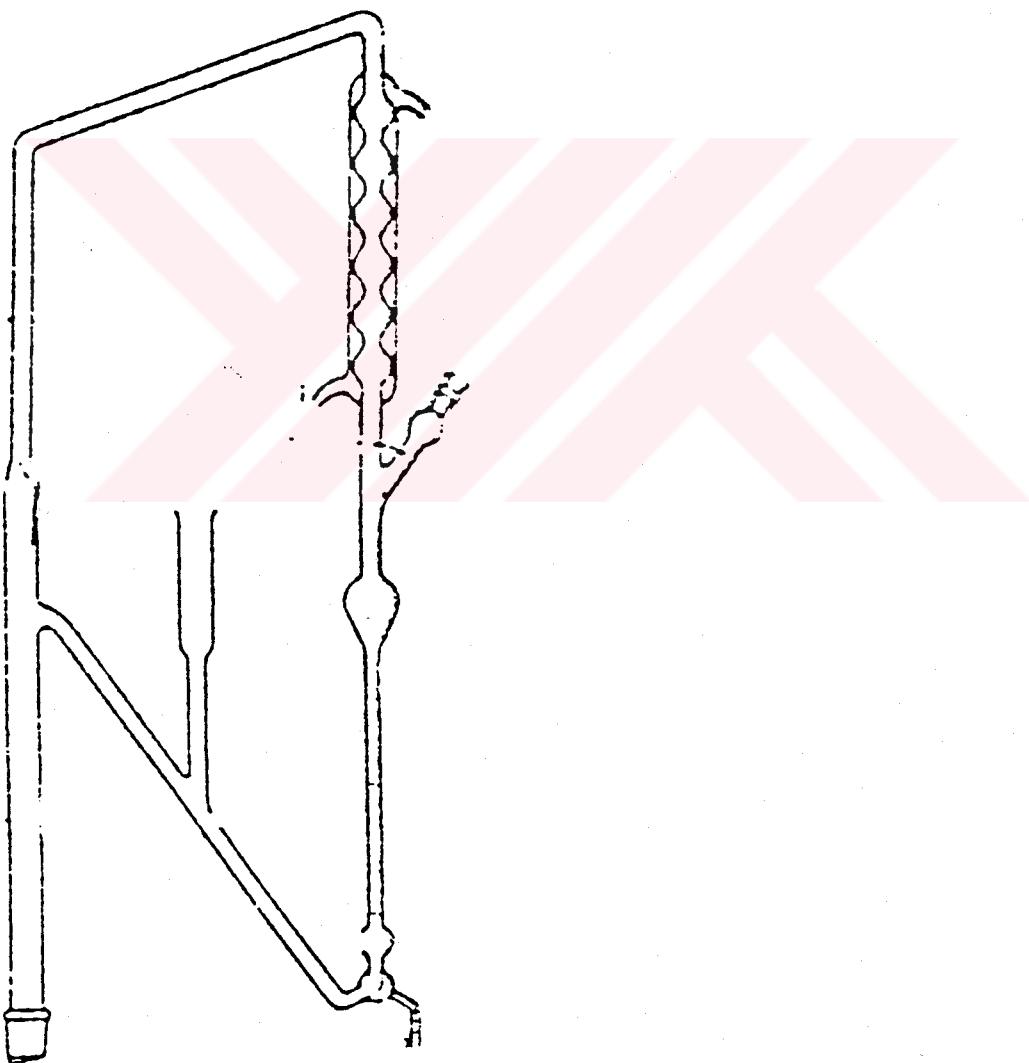


3.3. Defne Yapraklında Uçucu Yağ Miktarının Belirlenmesi

35 g defne yaprağı parçalanarak üzerlerine 600 ml su ilavesi ile 1000 ml'lik bir balona konulmuş ve 4 saat süreyle Clevenger cihazında destilasyon işlemiyle uçucu yağ elde edilmiştir.

3.4. Defne Meyvasında Eterik Yağ Miktarının Belirlenmesi

100 g defne meyvası öğütülerek üzerlerine 700 ml su ilave edilmiş ve yapraklardaki gibi işlem yapılmıştır.

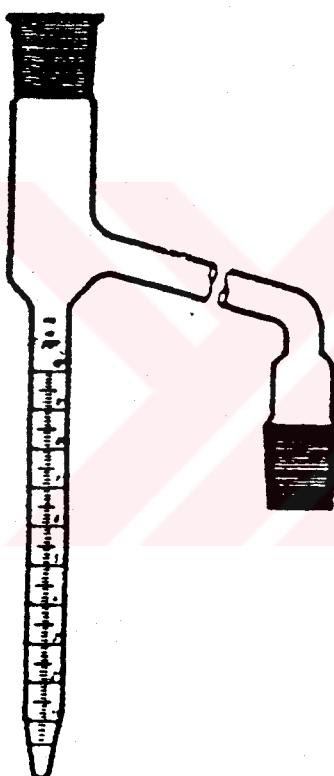


Şekil 3.1. Clevenger Cihazı

3.5. Nem Miktarının Belirlenmesi

Destilasyon yöntemiyle elde edilen uçucu yağ verimini kuru baz üzerinden hesaplamak amacıyla destilasyon işleminden önce yaprakların içerdiği nem miktarı belirlenmiştir. Nem tayini nem tayin cihazı ile yapılmıştır.

5 gr defne yaprağı 250 ml'lik bir balona konulup üzerlerine 100 ml ksilen ilave edilerek su miktarı sabit kalıncaya kadar kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen-su karışımı tamamen ayrıldıktan sonra dip kısmında toplanan su miktarı okunup, yapraktaki nem miktarı yüzde olarak hesaplanmıştır. Sartorius nem tayin cihazı ile de çalışılarak aynı sonuçlar bulunmuştur.



Şekil 3.2. Nem Miktar Tayin Cihazı

3.6. Eterik Yağların GC/MSD Analizine Hazırlanması

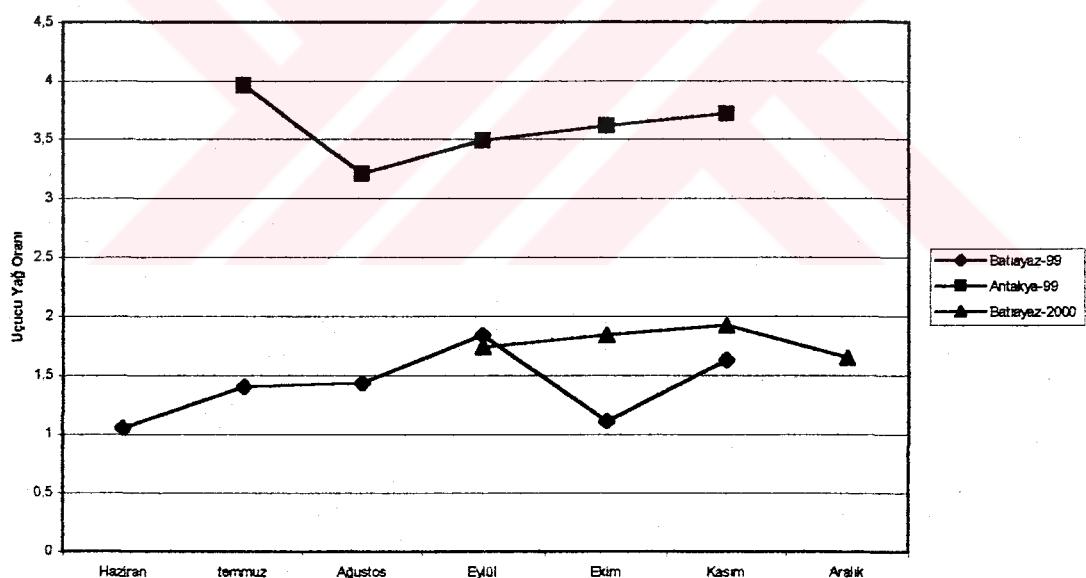
Elde edilen uçucu yağlar Na_2SO_4 ile kurutulduktan sonra süzülerek Na_2SO_4 uzaklaştırılmıştır. 100 μl eterik yağ 1 ml dietil eterde çözülkerek gaz-kütle spektroskopisi analizi yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Farklı zamanlarda toplanan (Batiayaz ve Antakya) defne yapraklarından elde edilen uçucu yağ miktarları yüzde olarak kuru baz üzerinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Defne yaprağı uçucu yağı oranları

	Batiayaz 1999	Batiayaz 2000	Antakya 1999
Haziran	1,05		
Temmuz	1,40		3,96
Ağustos	1,43		3,21
Eylül	1,84	1,74	3,49
Ekim	1,11	1,84	3,62
Kasım	1,63	1,92	3,73
Aralık		1,65	



Şekil 4.1. Defne yaprağı uçucu yağı oranları

Antakya defne yaprağı uçucu yağı oranının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Aynı ağacın defne yaprağı uçucu yağı farklı yıllarda farklılık göstermektedir. Bunda iklim ve bölge koşullarının etkili olduğu söylenebilir.

Defne yaprağı uçucu yağı (Antakya, Batıayaz, Samandağı, Yayladağı) ve defne meyvası uçucu yağı (Batıayaz, Yayladağı, Samandağı) örnekleri GC/MS' de analizleri yapılarak bileşenleri cihazın belleğindeki araştırma kütüphanesi ile karşılaştırılarak tanımlanmıştır (Çizelge 4.2). GC/MS' den alınan uçucu yağ bileşenleri ve kütüphanedeki referans bileşenlere ait spektrumlar sırasıyla Şekil 4.2- 4.35' te verilmiştir.

Çizelge 4.2. Defne yaprağı ve meyvası uçucu yağında belirlenebilen başlıca bileşenler

Bileşen Grupları	Bileşenler	
	Defne Yaprağı Uçucu Yağı	Defne Meyvası Uçucu Yağı
Hidrokarbonlar (Terpenler)	α -Tujen α -Pinen Sabinen Mirsen α -Felandren trans- β -Osimen Germakren-D β -Elemen β -Karyofilen Kamfen γ -Terpinen α -Terpinolen α -Humulen Bisiklogermakren Kalaren	α -Tujen α -Pinen Sabinen Mirsen α -Felandren trans- β -Osimen Germakren-D β -Elemen β -Karyofilen Kamfen β -Pinen para-Simen Germakren-A α -Farnesen cis- α -Bisabolen
Terpenoidler		
Alkoller	Linalol Terpinen-4-ol α -Terpineol trans-Sabinen hidrat β -Ödesmol α -Ödesmol	Linalol
Esterler	α -Terpinenil asetat Linalil asetat	α -Terpinenil asetat Bornil asetat
Fenoller ve fenol eterler	Öjenol Metil öjenol	
Terpen oksitler	1,8-Sineol Karyofilen oksit	1,8-Sineol

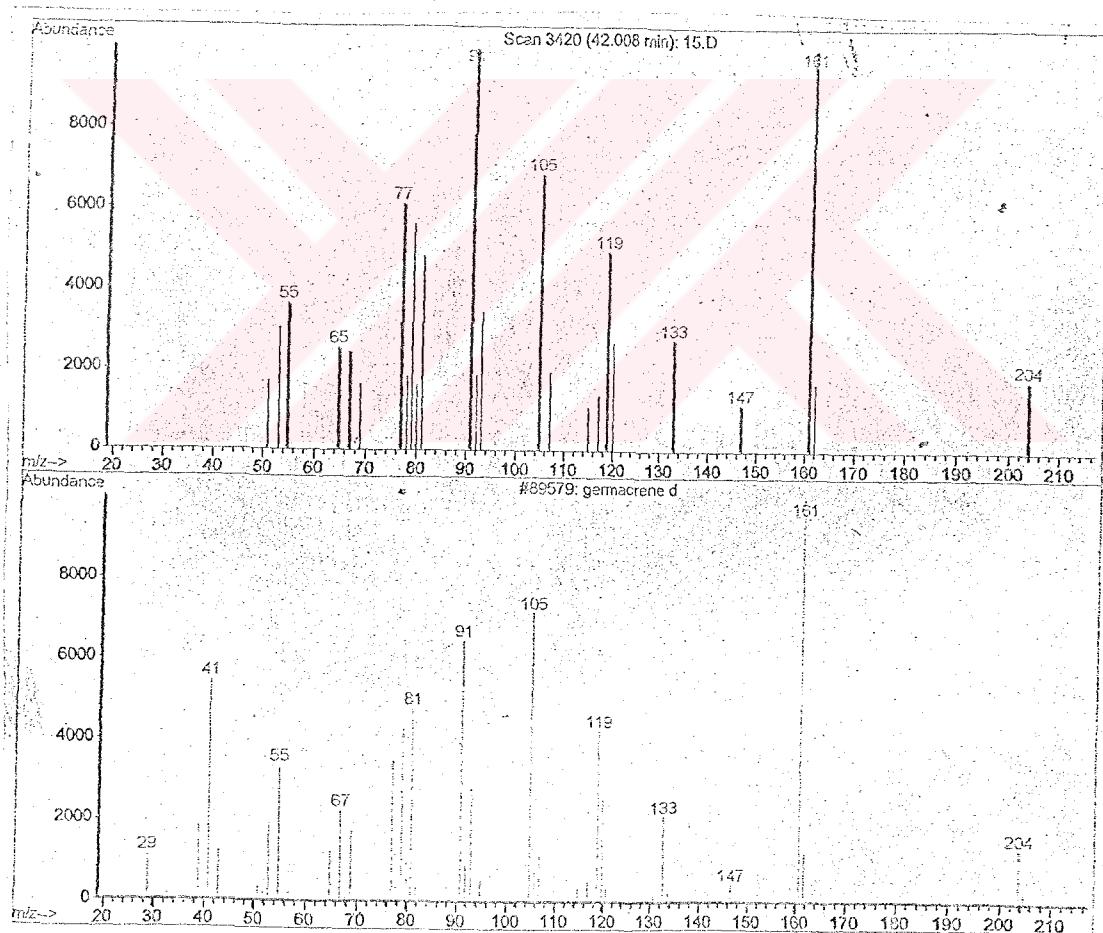
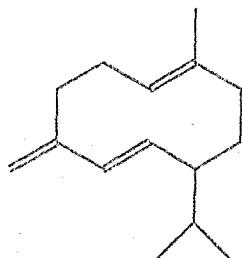
Germakren-D

1-metil-5-metilen-8-[1-metiletil]-1,6-siklodekadien

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül ağırlığı: 204.2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.2. Germakren-D spektrumu

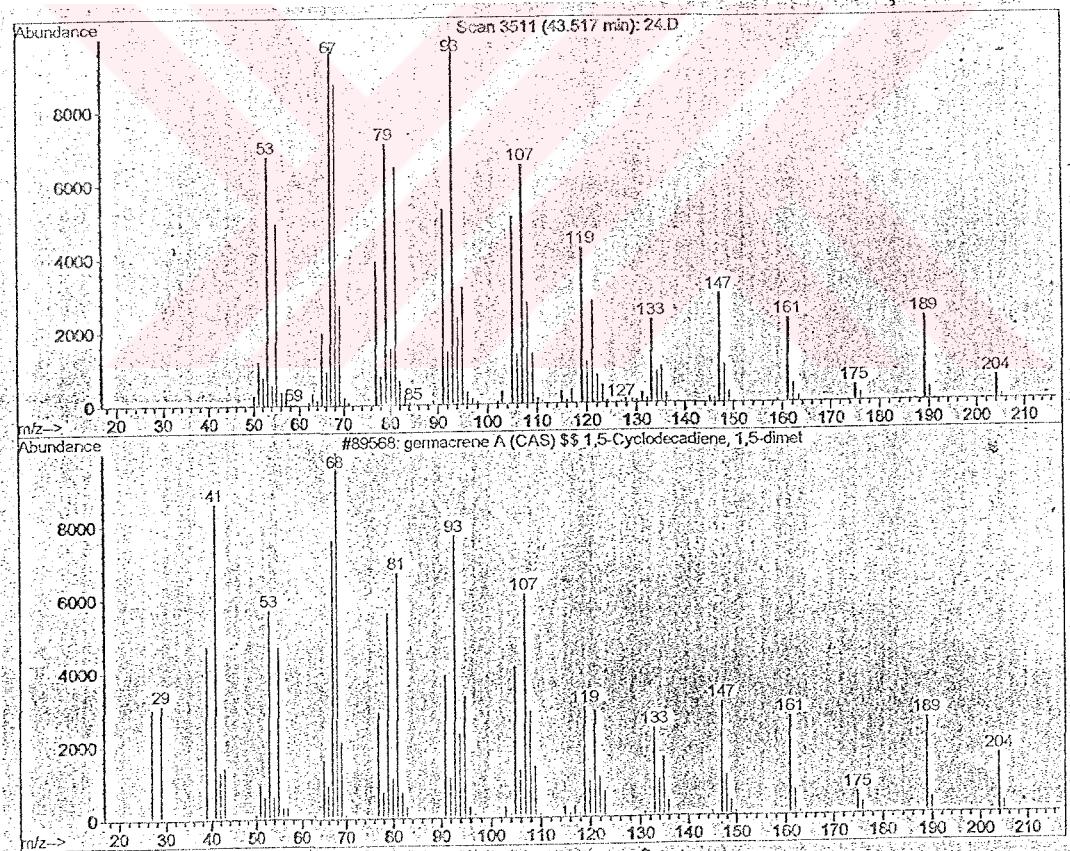
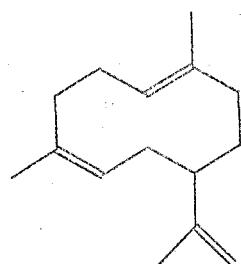
Germakren-A

1,5-dimetil-8-[1-metiletenil]-1,5-siklodekadien

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül ağırlığı: 204.2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.3. Germakren- A spektrumu

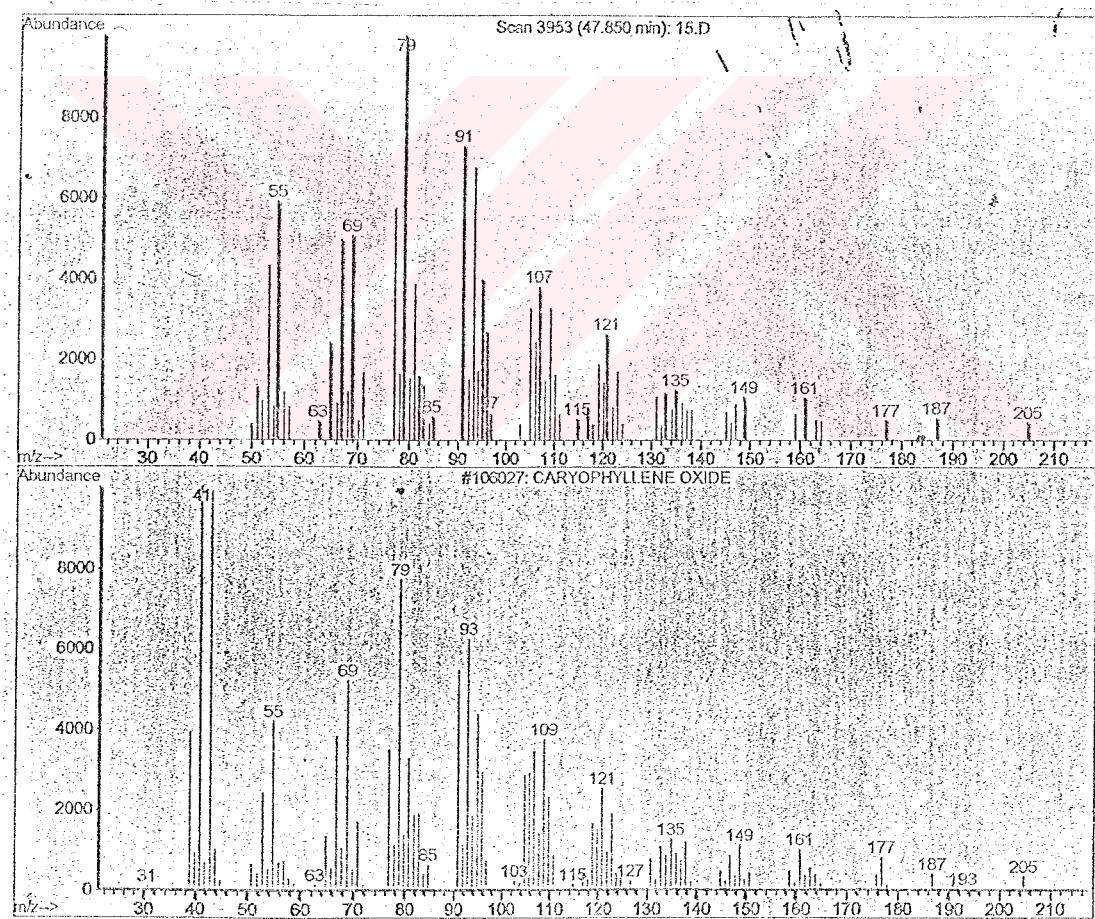
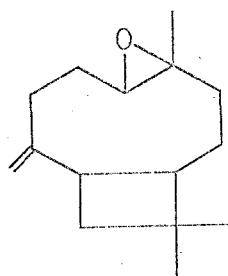
Karyofilen oksit

4,12,12-trimetil-9-metilen-5-oksatrisiklo-[8,2,0,0(4,6)] dodekan

Molekül formülü: C₁₅H₂₄O

Molekül ağırlığı: 220.2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.4. Karyofilen oksit spektrumu

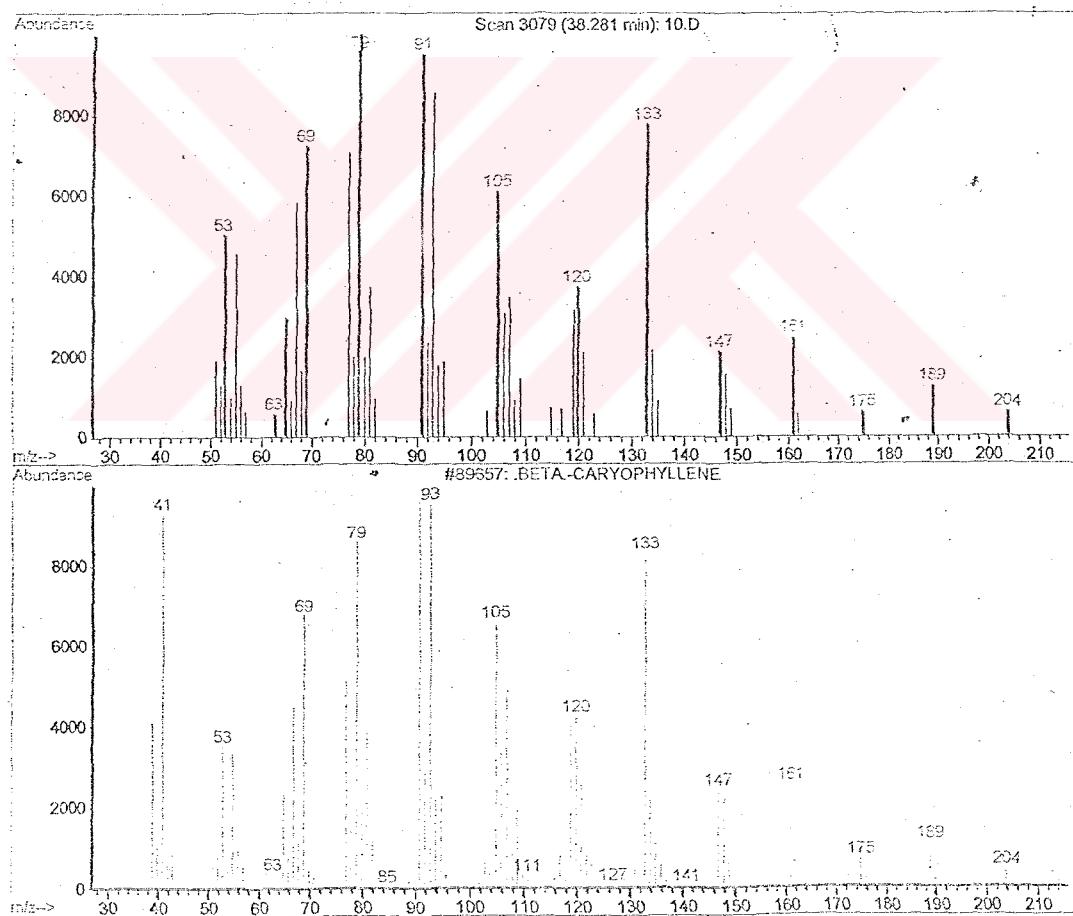
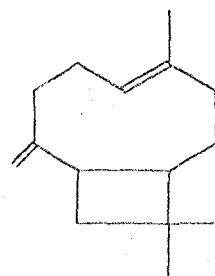
β -Karyofilen

8-metilen-4,11,11-trimetilbisiklo[7,2,0]undek-4-en

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül ağırlığı: 204.35

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.5. β -Karyofilen spektrumu

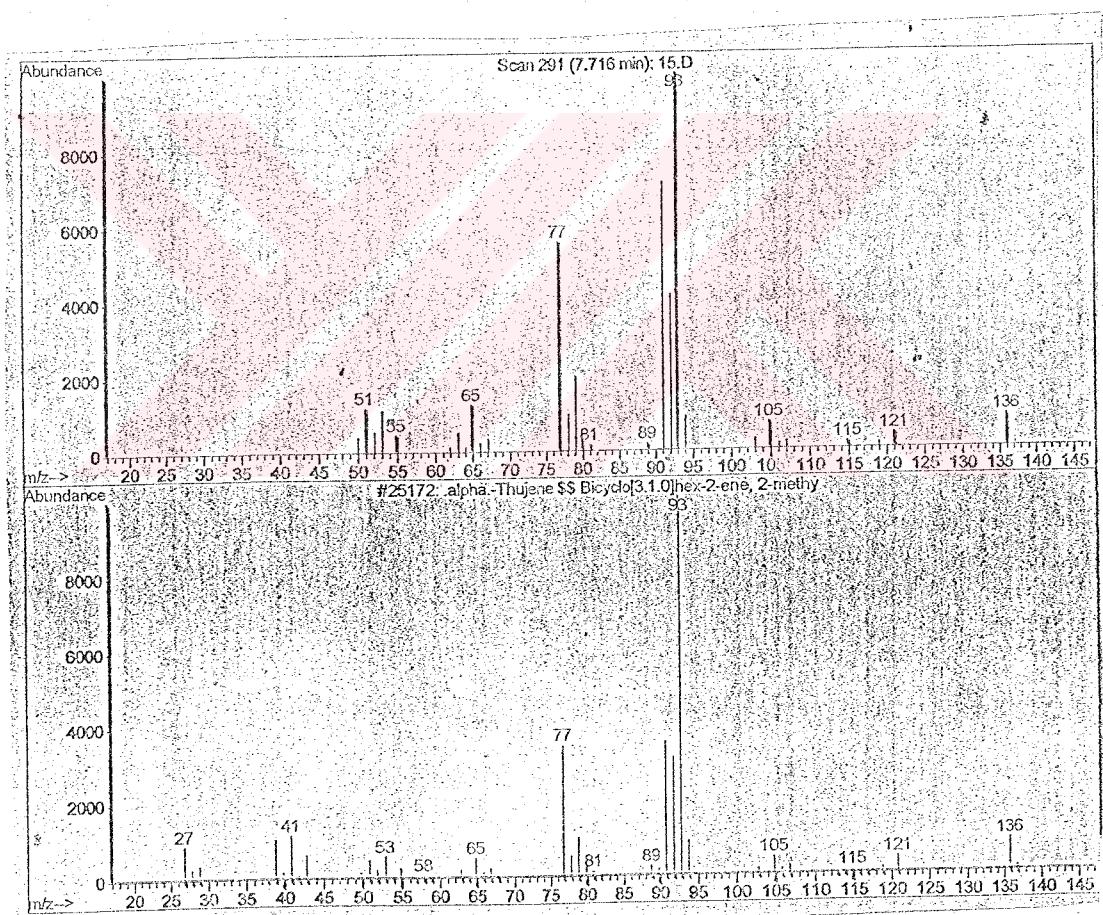
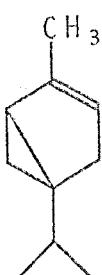
α -Tujen

2-metil-5-(1-metiletil) bisiklo [3,1,0] hekzen

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.1

Kimyasal formülü:



Şekil 4.6. α -Tujen spektrumu

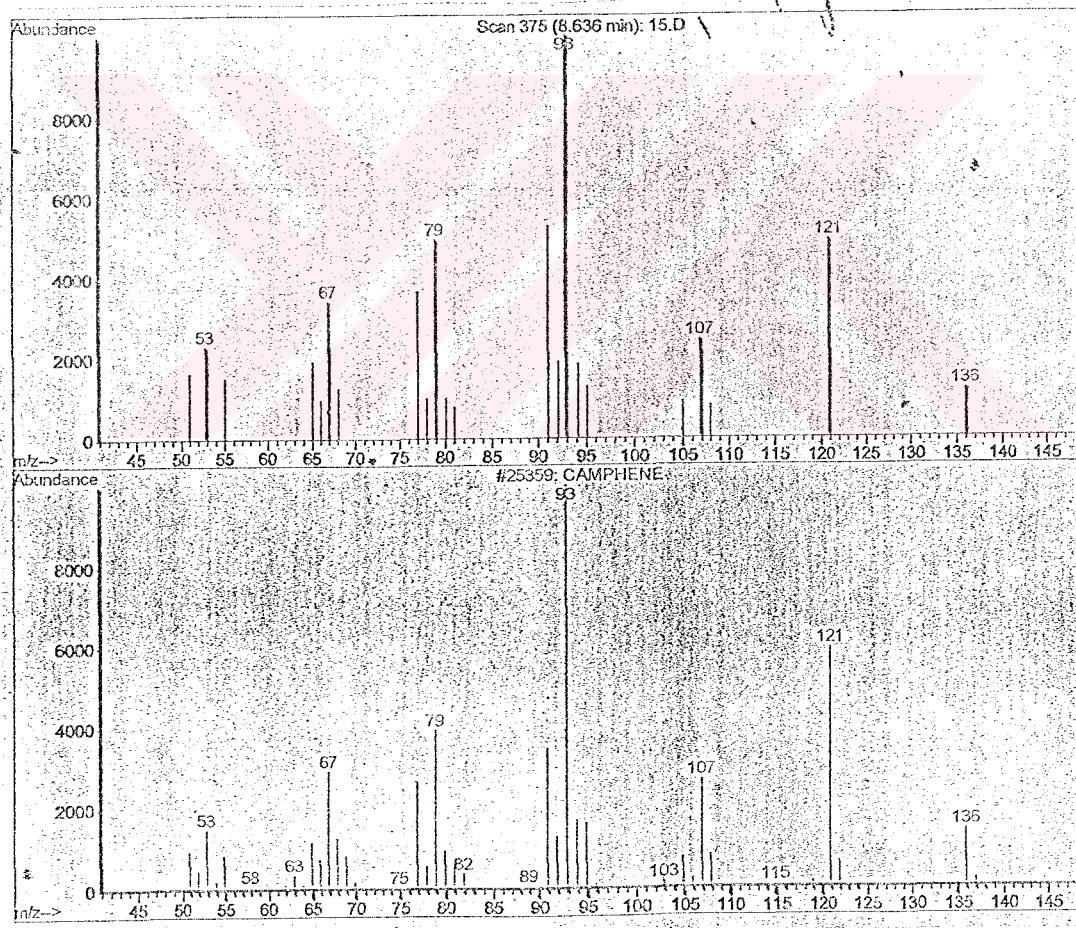
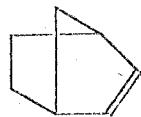
Kamfen

Bisiklo[2,2,1] hept-2-en

Molekül ağırlığı: 94.1

Molekül formülü: C₇H₁₀

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.7. Kamfen spektrumu

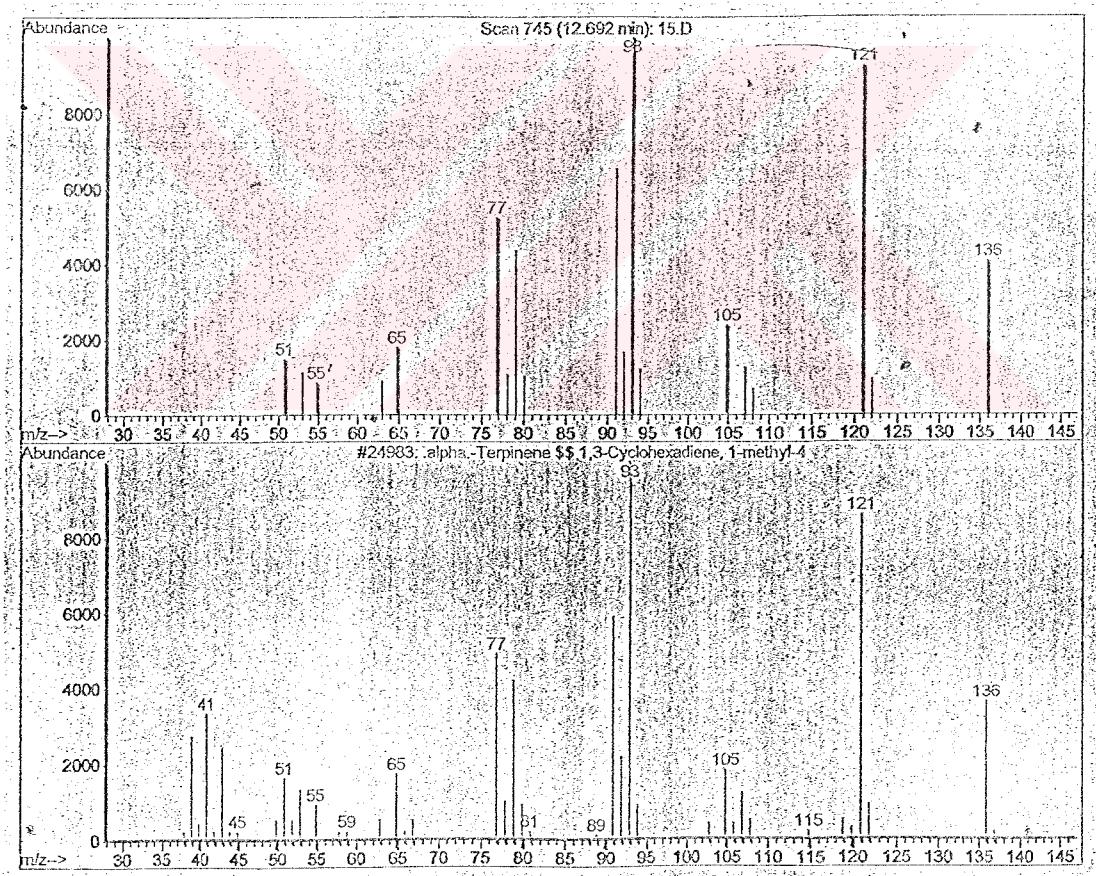
α -Terpinen

1-metil-4-[1-metiletil]1,3-siklohekzadien

Molekül Formülü: C₁₀H₁₆

Molekül Ağırlığı: 136.1

Kimyasal Yapısı:



Şekil 4.8. α -Terpinen spektrumu

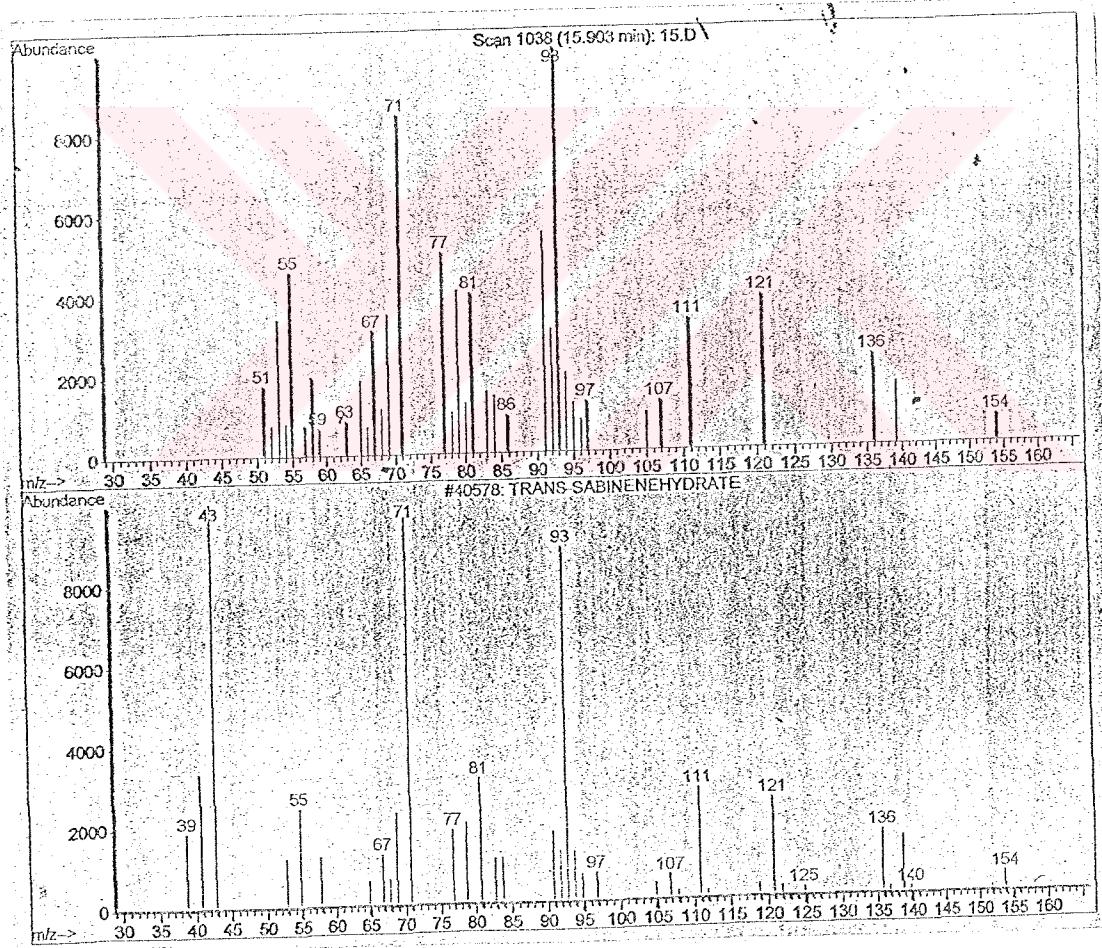
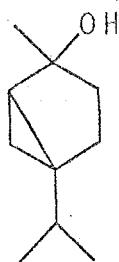
trans-Sabinen hidrat

2-metil-5-[1-metiletil]bisiklo [3,1,0] hekzan-2-ol

Molekül formülü: $C_{10}H_{18}O$

Molekül ağırlığı: 154.1

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.9. trans-Sabinen hidrat spektrumu

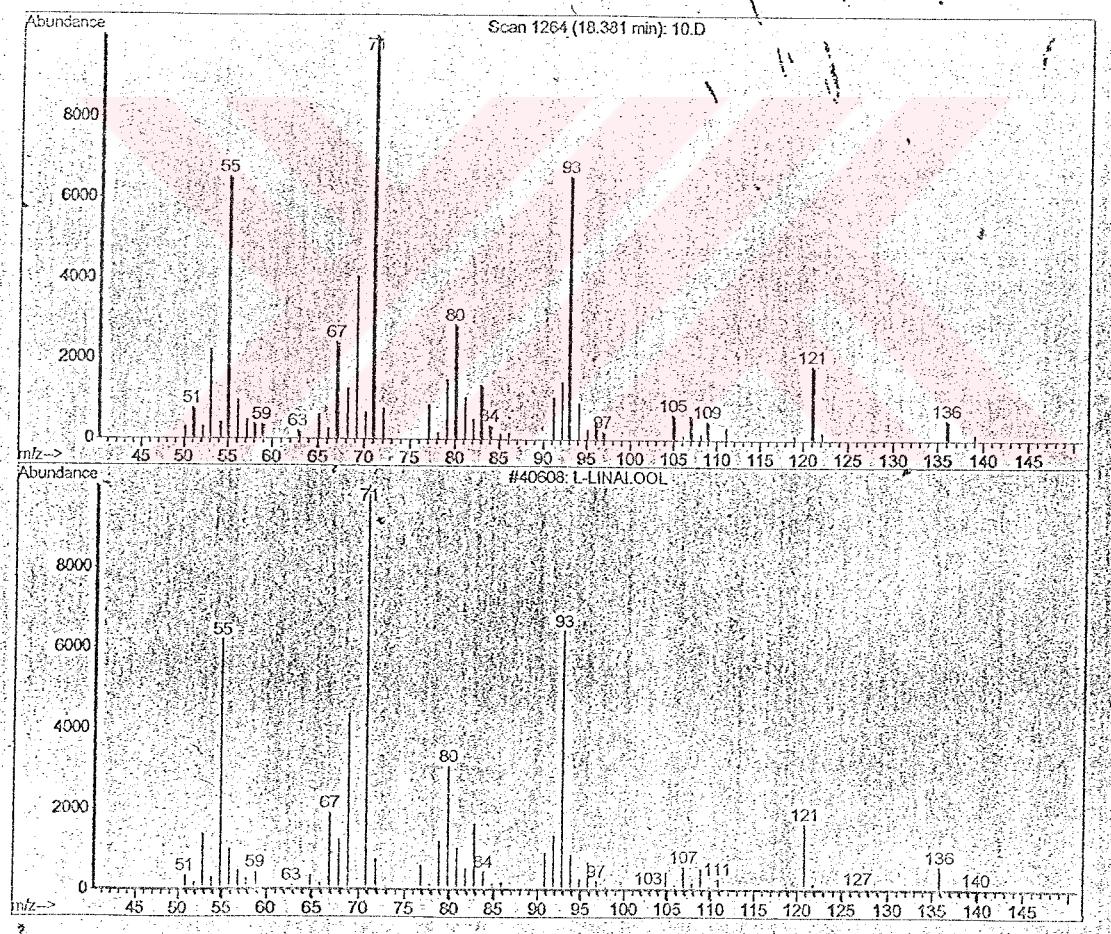
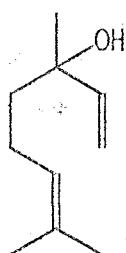
Linalol

3,7-dimetil-1,6-oktadien-3-ol

Molekül formülü: C₁₀H₁₈O

Molekül ağırlığı: 154.25

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.10. Linalol spektrumu

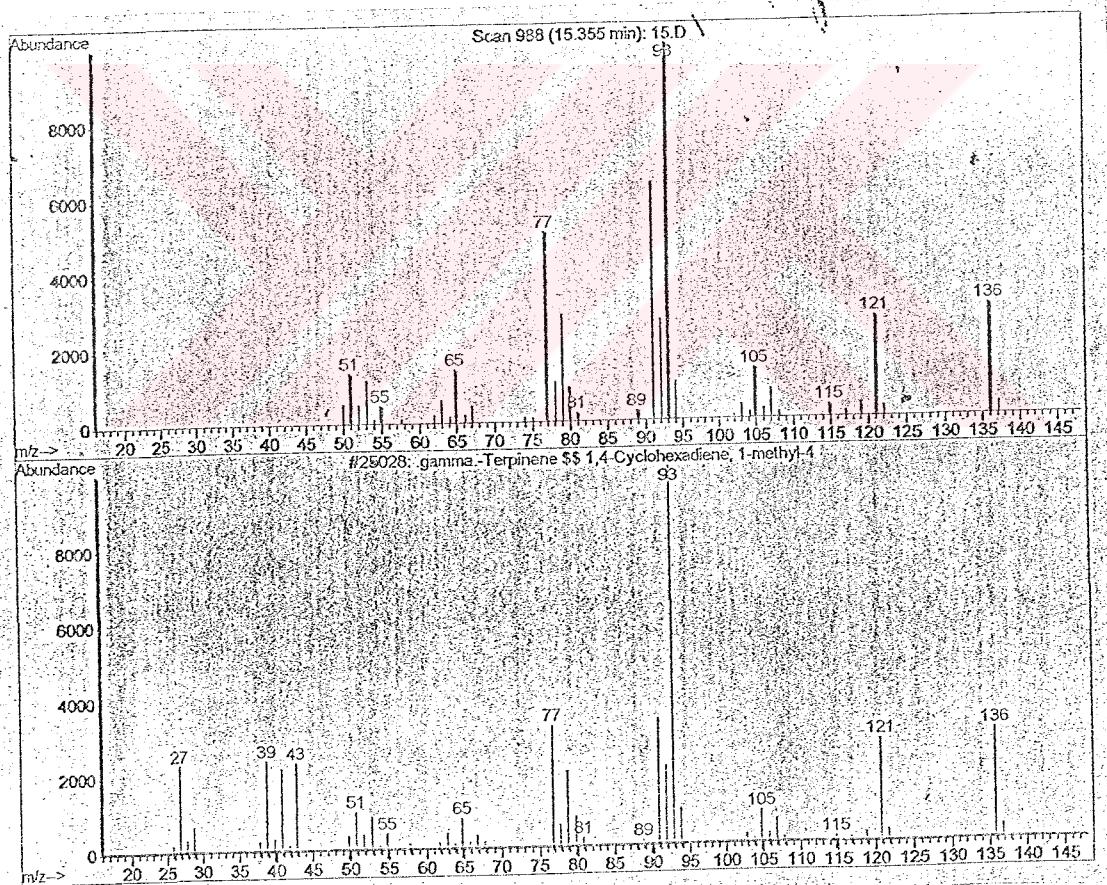
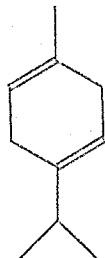
γ -Terpinen

1-metil-4-(1-metiletil)-1,4-siklohekzadien,

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal yapısı



Şekil 4.11. γ -Terpinen spektrumu

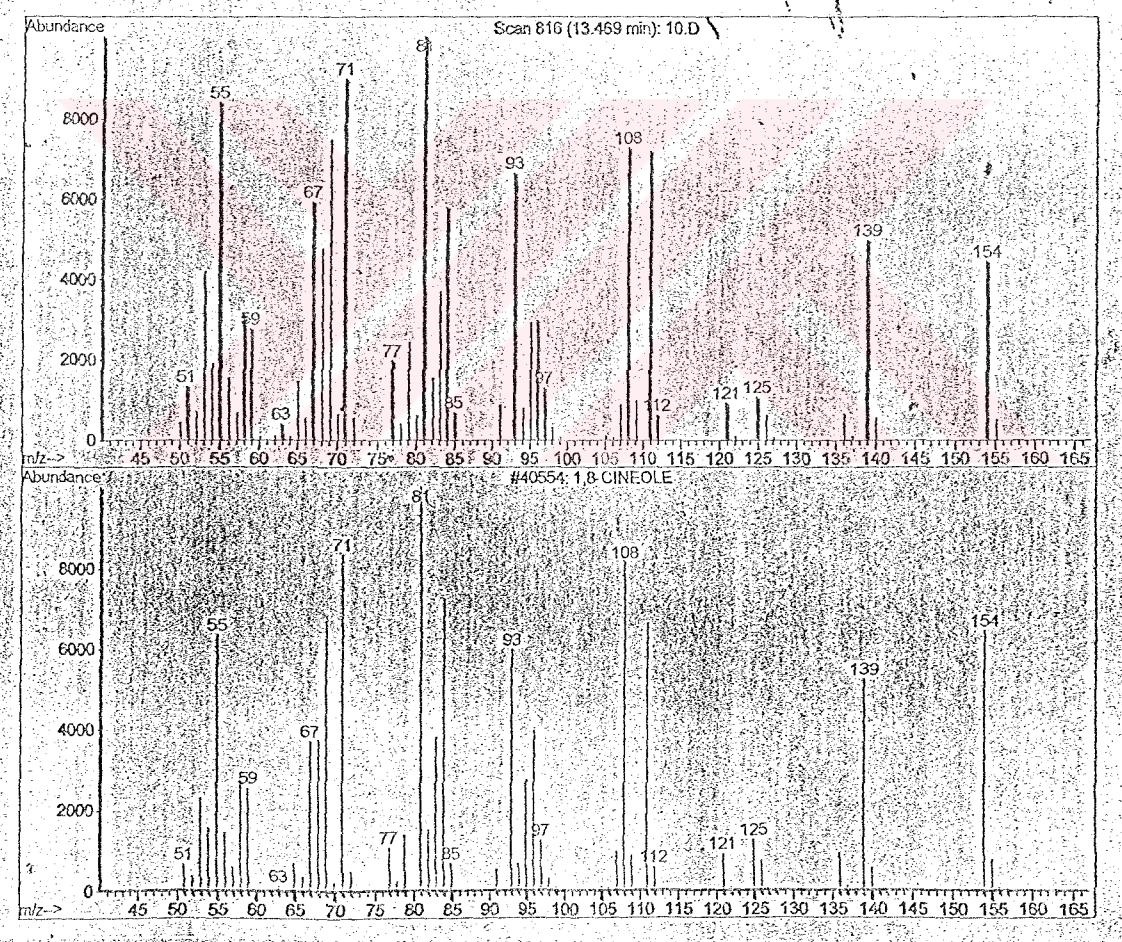
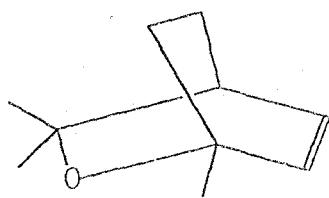
1,8-Sineol

1,3,3-trimetil-2-oksabisiklo[2,2,2] okt-5-en

Molekül formülü: C₁₀H₁₈O

Molekül ağırlığı: 154.25

Kimyasal yapısı



Şekil 4.12. 1,8-Sineol spektrumu

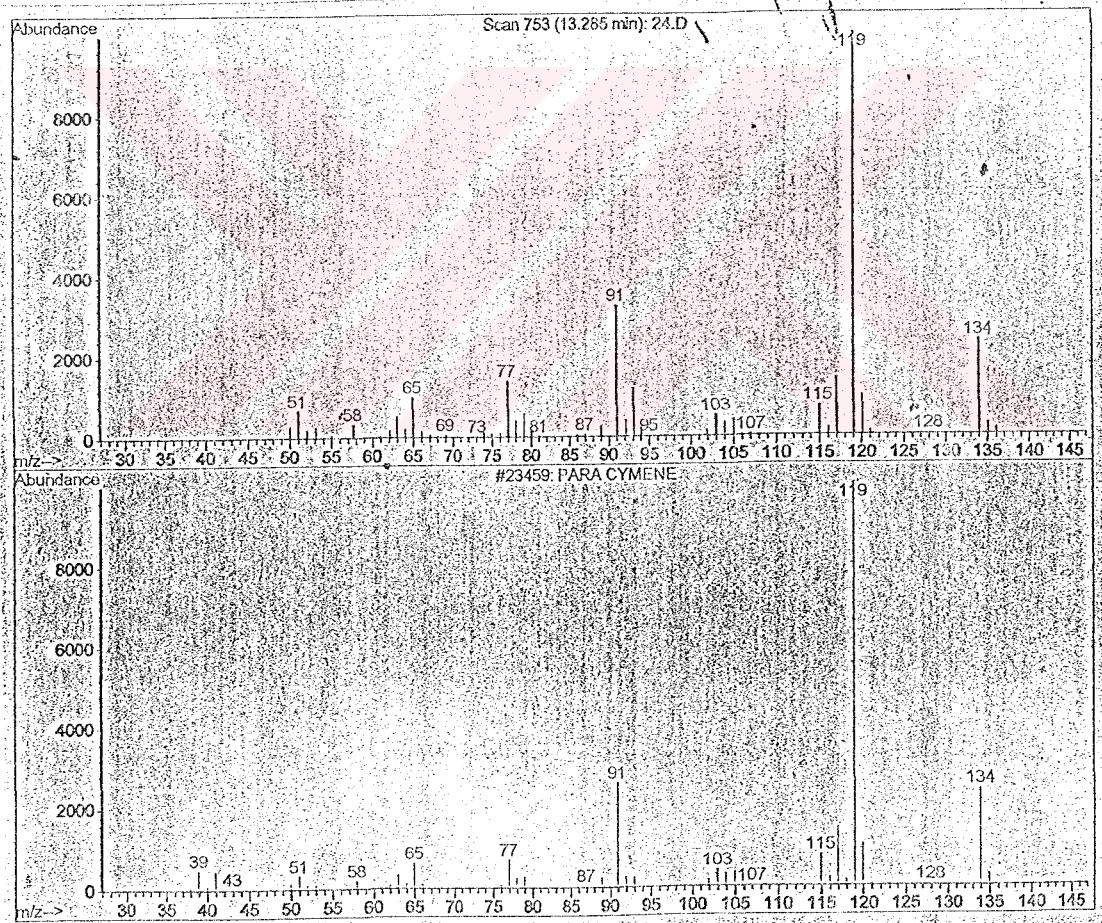
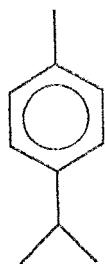
p-Simen

1-metil-4-(1-metiletil)-benzen

Molekül formülü: C₁₀H₁₄

Molekü ağırlığı: 134.22

Kimyasal yapısı



Şekil.4.13. p-Simen spektrumu

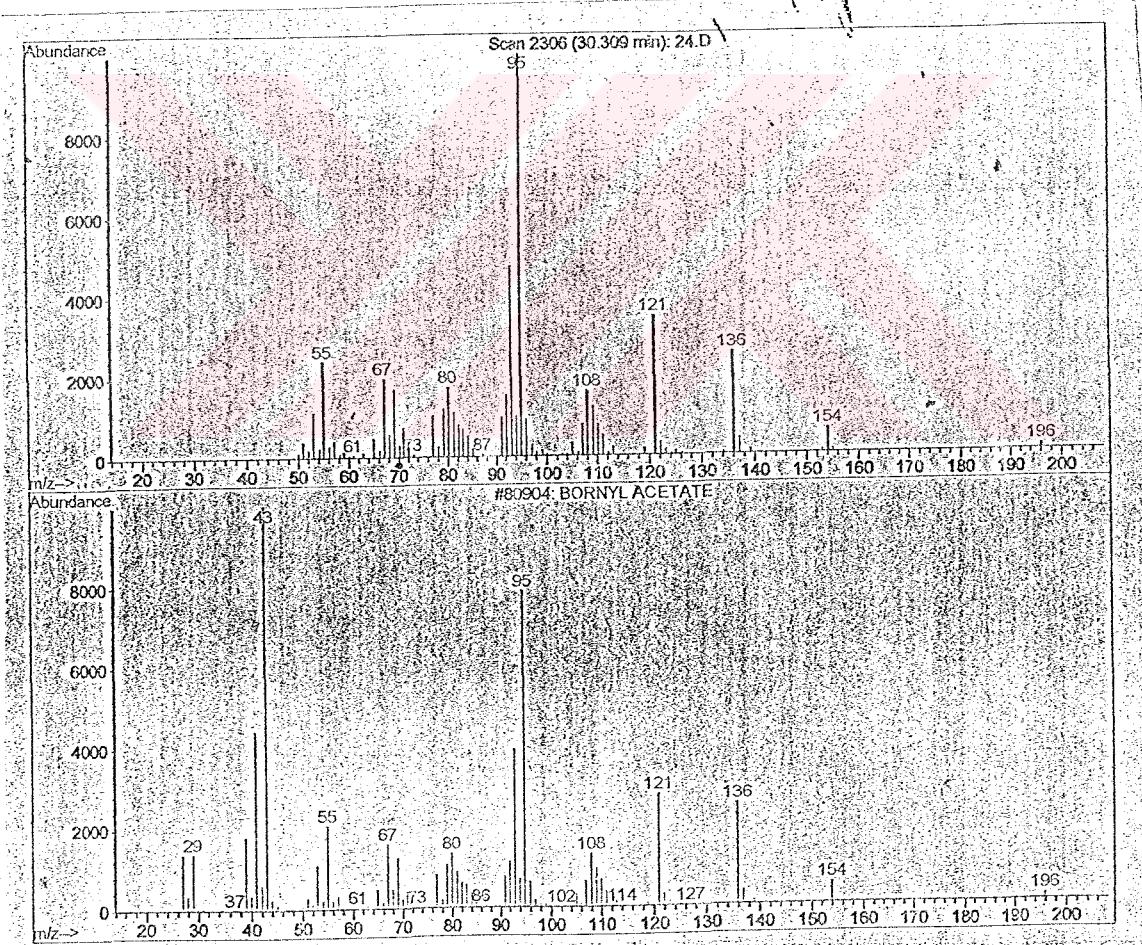
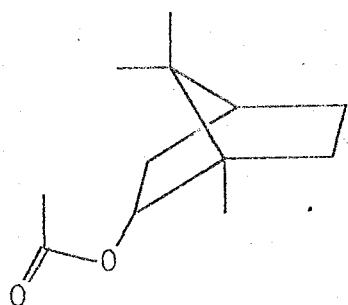
Bornil asetat

1,7,7-trimetil bisiklo[2,2,1]heptan-2-ol-asetat

Molekül formülü: C₁₂H₂₀O₂

Molekü ağırlığı: 196,29

Kimyasal yapısı



Şekil 4.14. Bornil asetat spektrumu

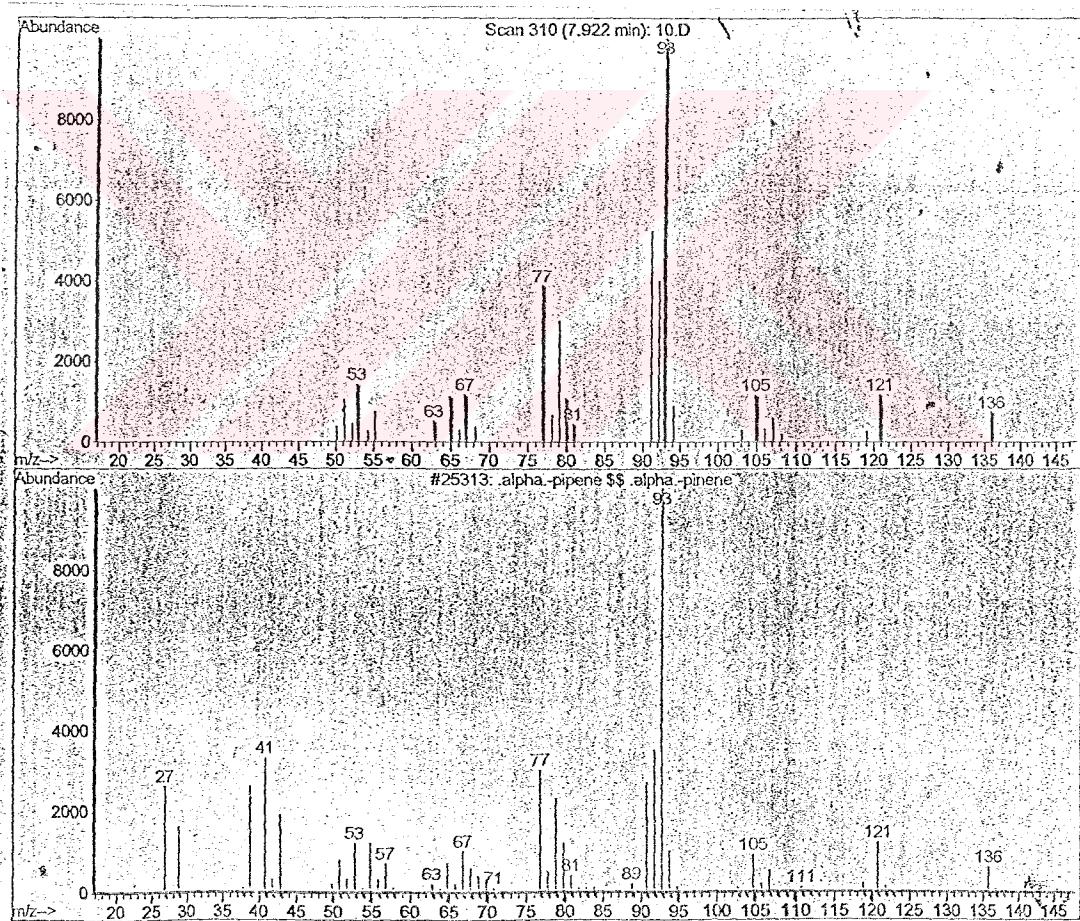
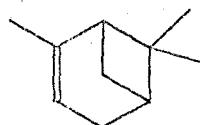
α -Pinen

2,6,6-trimetilbisiklo[3,1,1] hept-2-en

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.15. α -Pinen spektrumu

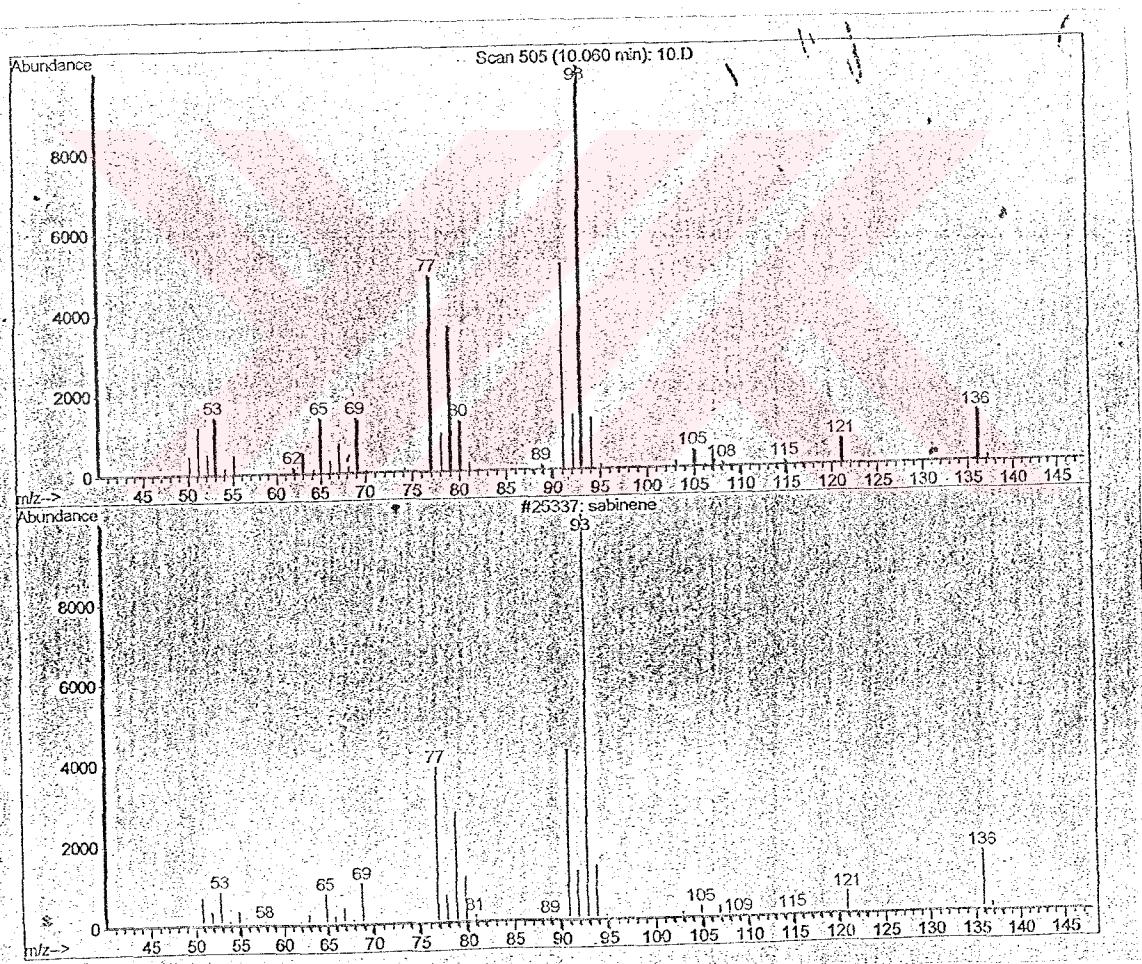
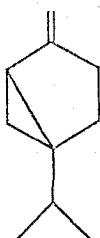
Sabinen

4-metilen-1-(1-metiletil)-bisiklo[3,1,0] hekzan

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.16. Sabinen spektrumu

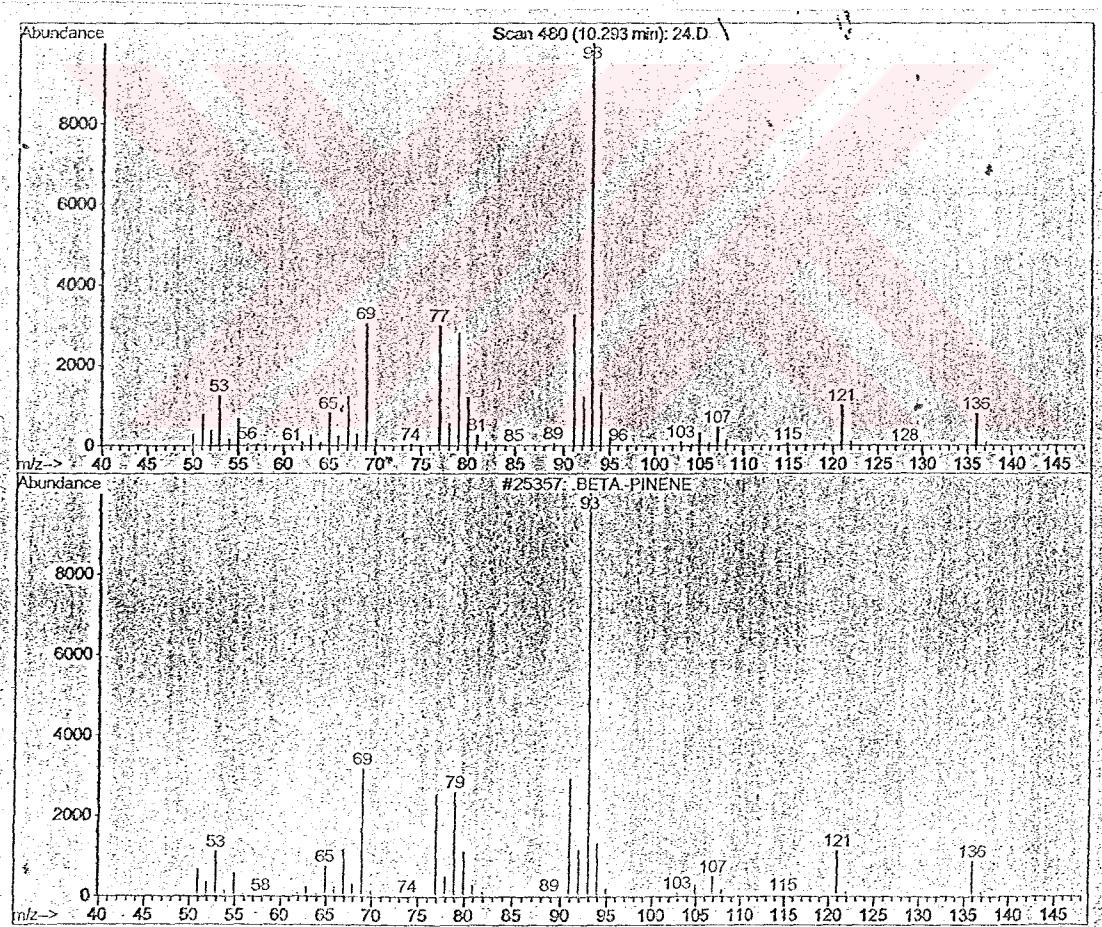
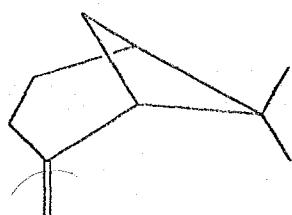
β -Pinen

6,6-dimetil-2-metilen-bisiklo[3,1,1] heptan

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal formülü:



Şekil 4.17. β -Pinen spektrumu

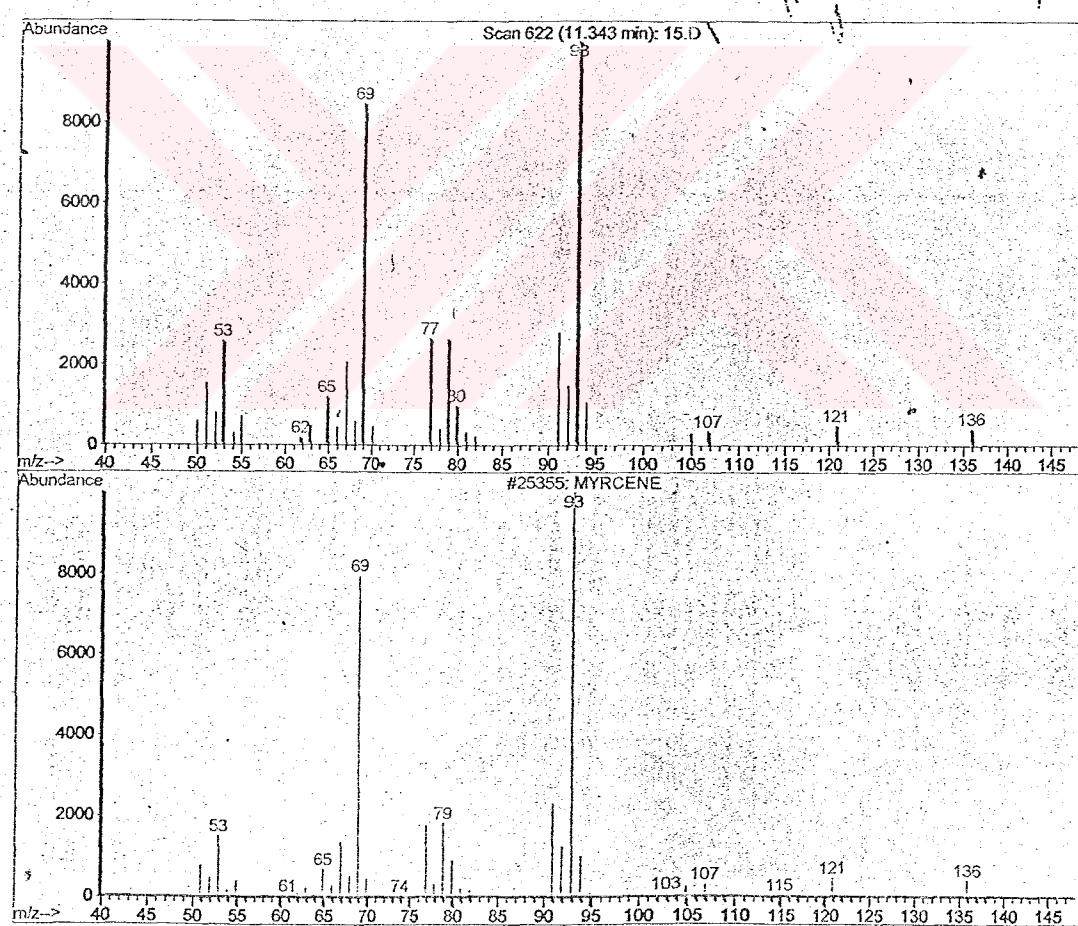
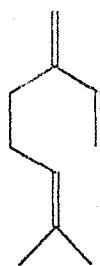
Mirsen

7-metil-3-metilen-1,6-oktadien

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.18. Mirsen spektrumu

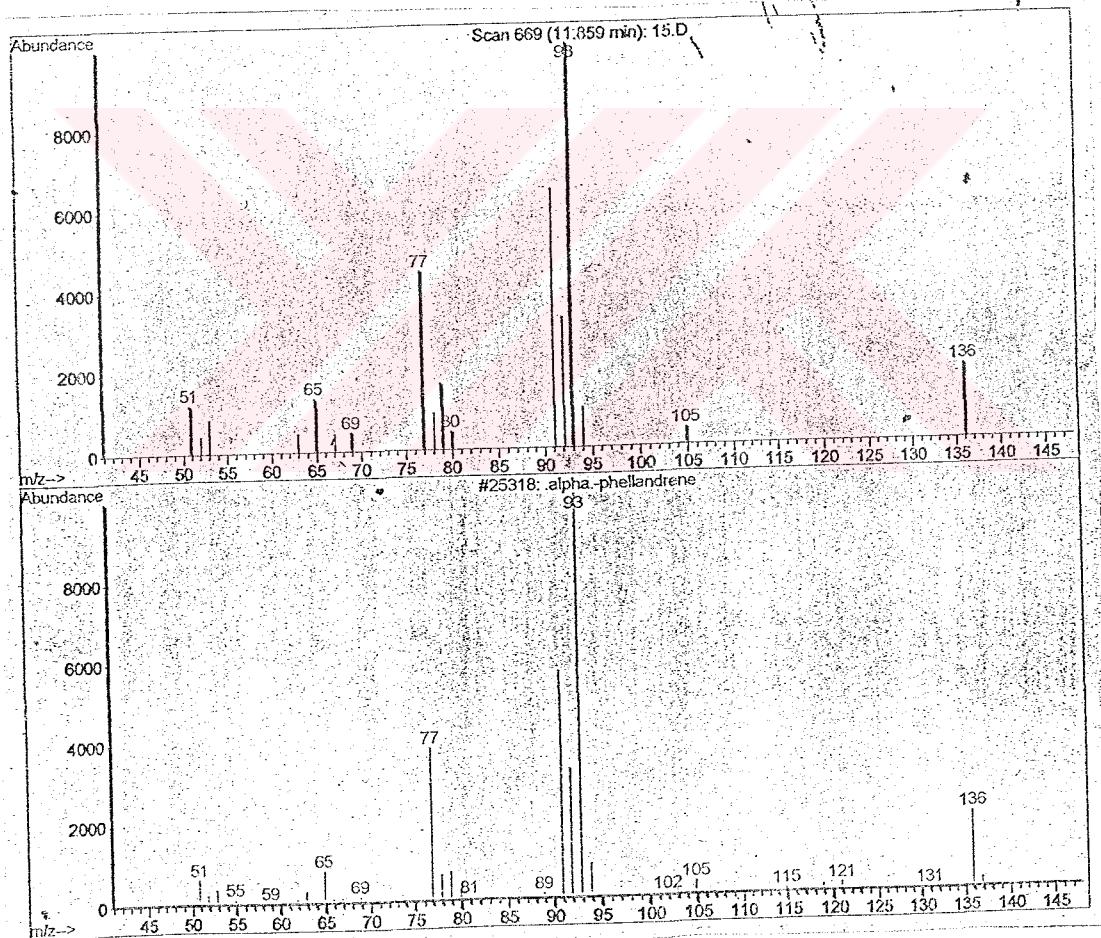
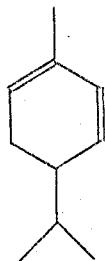
α -Fellandren

2-metil-5-(1-metiletil)-1,3-siklohekzadien

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül ağırlığı: 136.23

Kimyasal yapısı



Şekil 4.19. α -Fellandren spektrumu

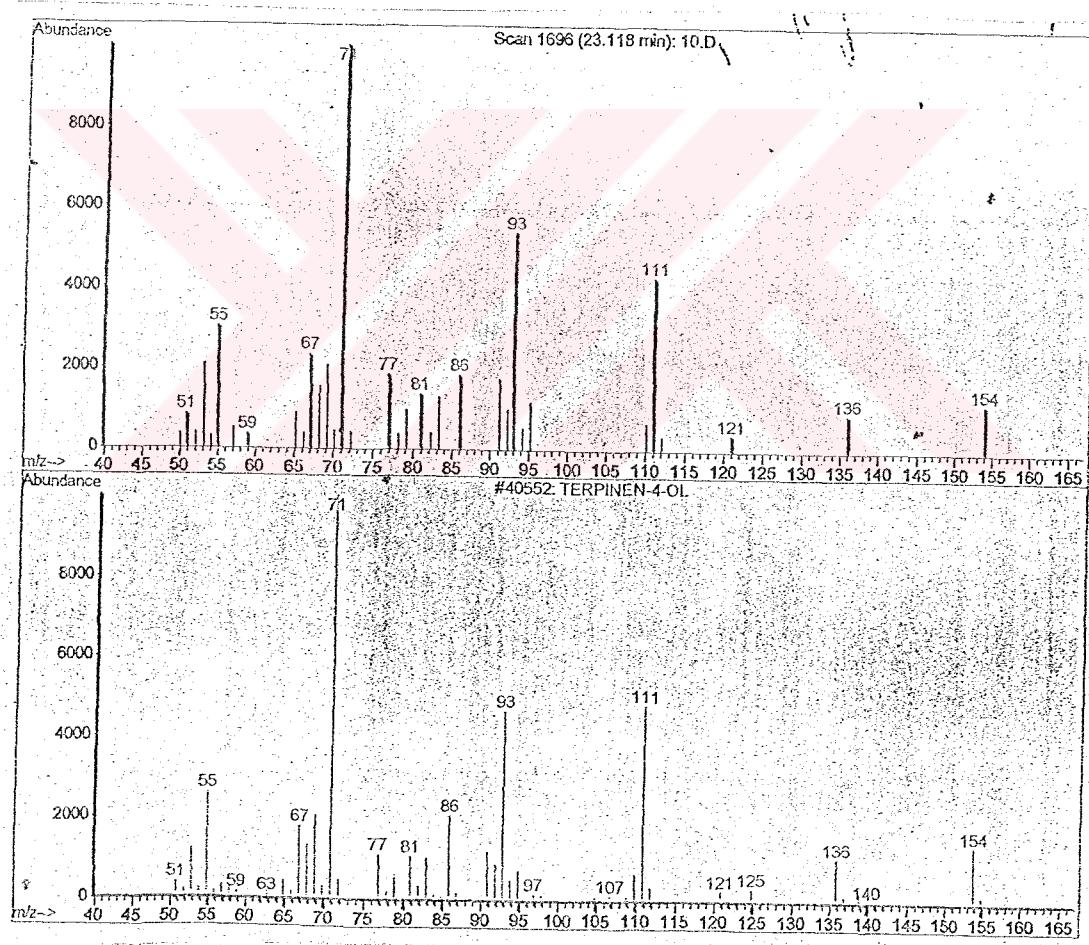
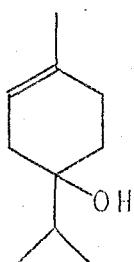
Terpinen-4-ol

1-(1-metiletil)-4-metil-3-siklohekzen-1-ol

Molekül formülü: C₁₀H₁₈O

Molekül kütlesi: 154.25

Kimyasal yapısı



Şekil 4.20. Terpinen 4-ol spektrumu

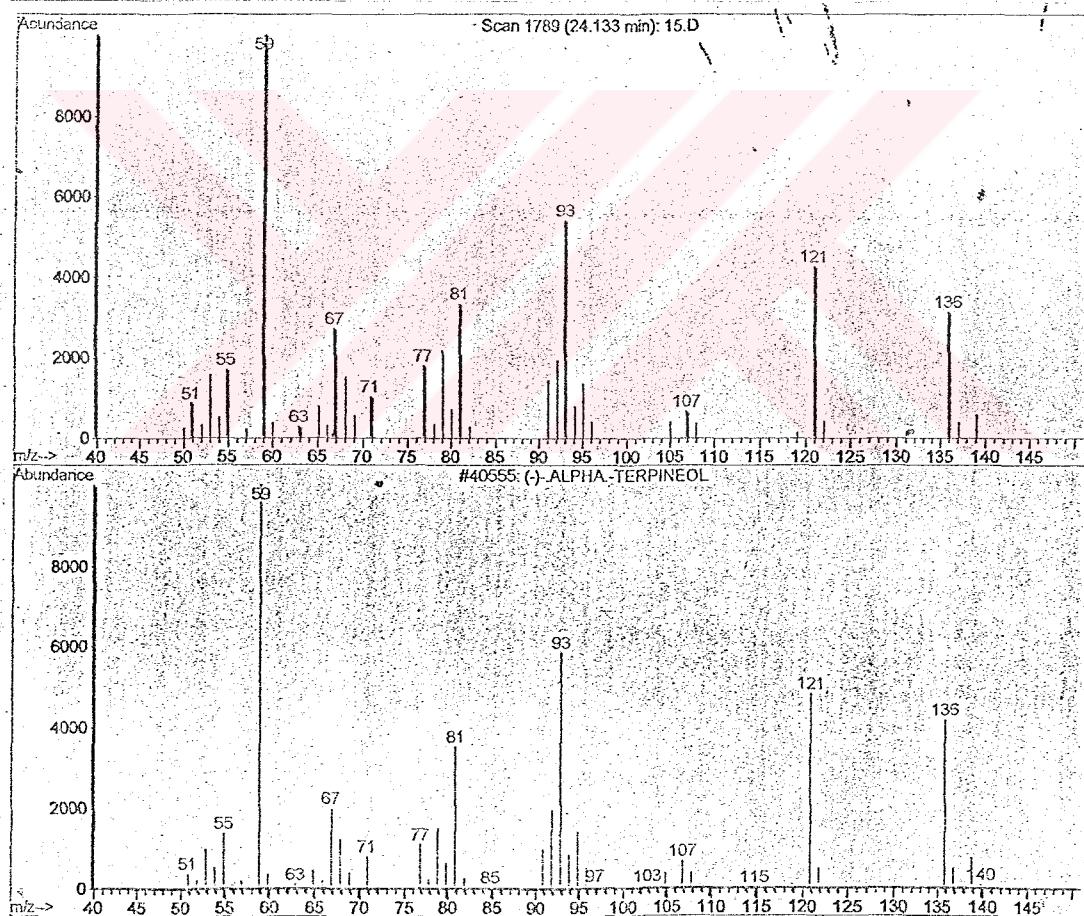
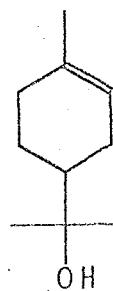
α -Terpineol

2-(4-metil-3-siklohekzenil)-izopropanol

Molekül formülü: $C_{10}H_{18}O$

Molekül kütlesi: 154.25

Kimyasal formülü



Şekil 4.21. α -Terpineol spektrumu

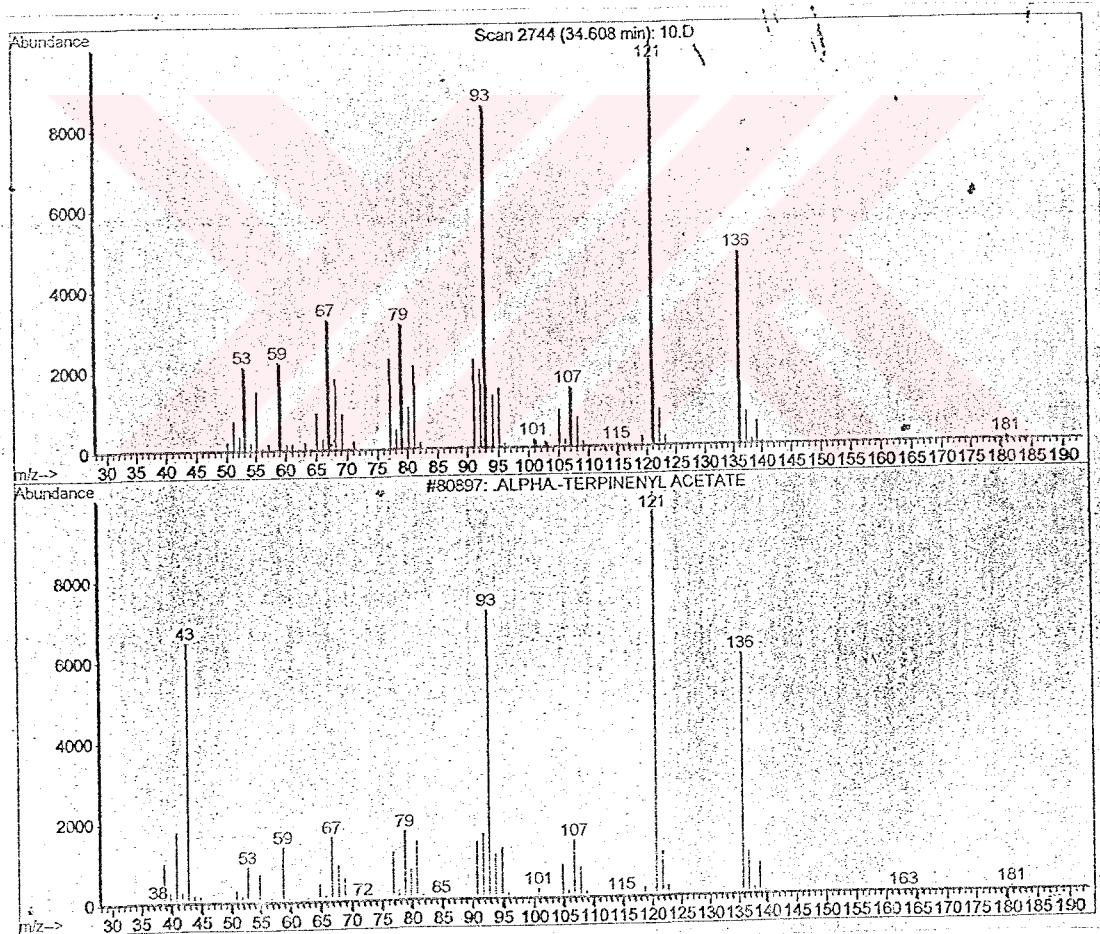
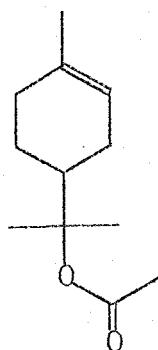
α -Terpinenil asetat

2-(4-metil-3-siklohekzenil)-izopropil-asetat

Molekül formülü: C₁₂H₂₀O₂

Molekül kütlesi: 196.2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.22. α -terpinenil asetat spektrumu

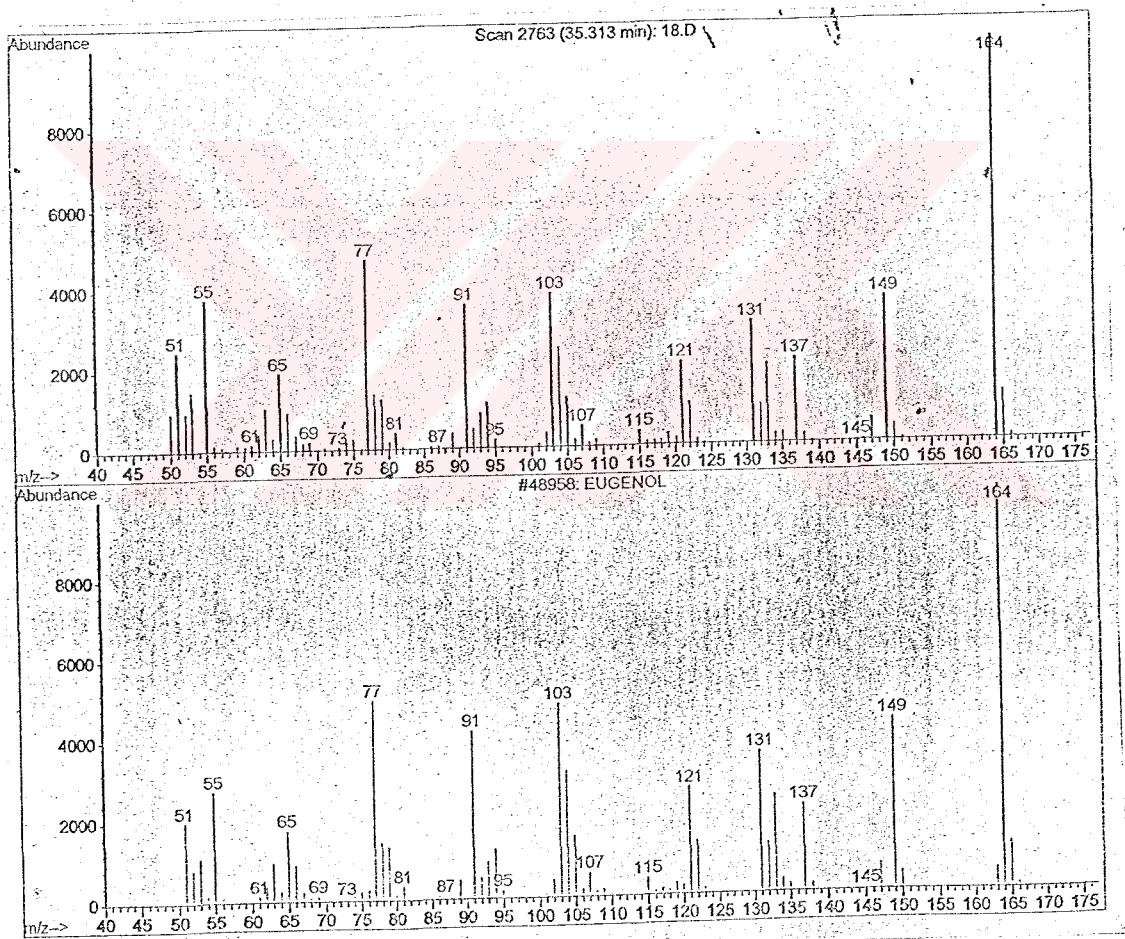
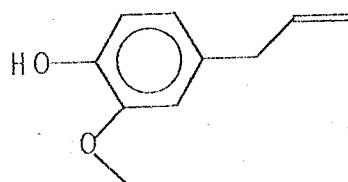
Öjenol

2-metoksi-4-(2-propenil)-fenol

Molekül formülü: C₁₀H₁₂O₂

Molekül kütlesi: 164.20

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.23. Öjenol spektrumu

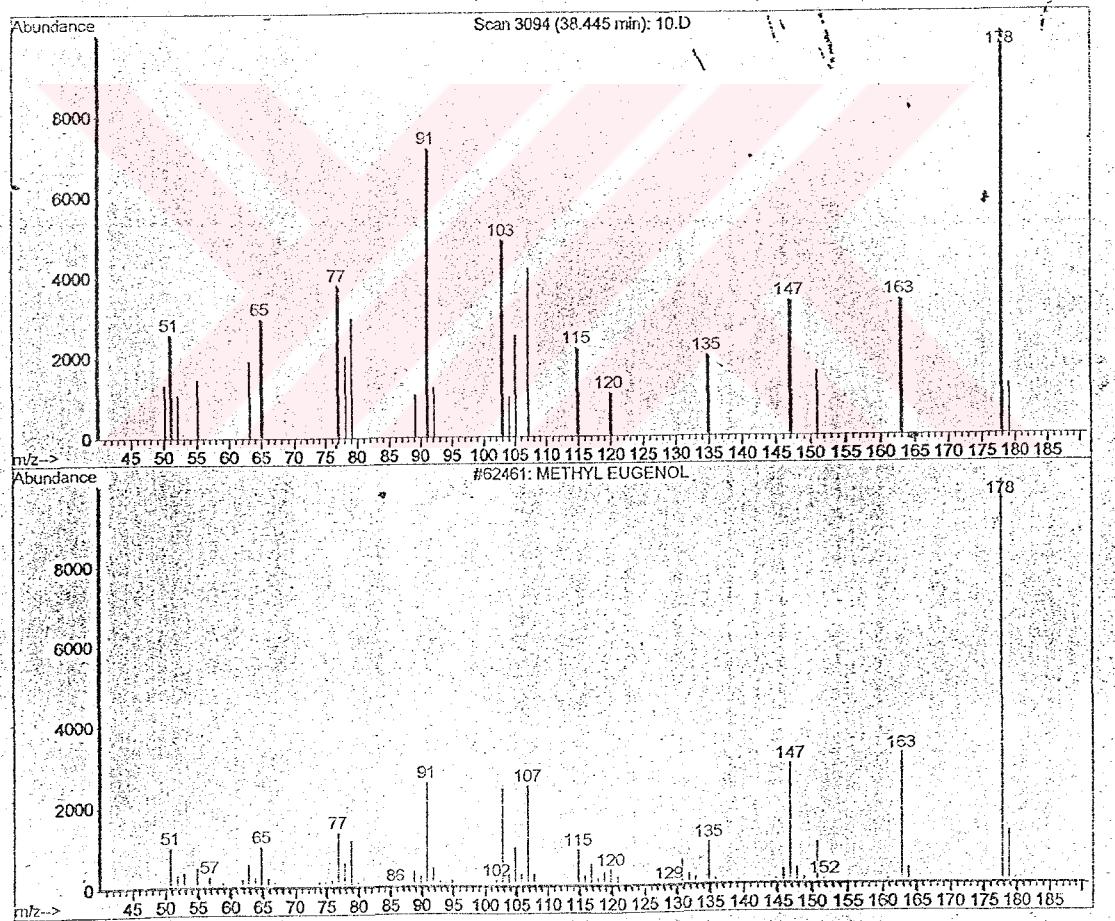
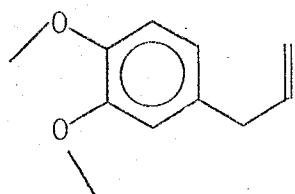
Öjenol-metil eter

1,2-dimetoksi-4-(2-propenil)-benzen

Molekül formülü: C₁₁H₁₄O₂

Molekül kütlesi: 178.23

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.24. Öjenol-metil eter spektrumu

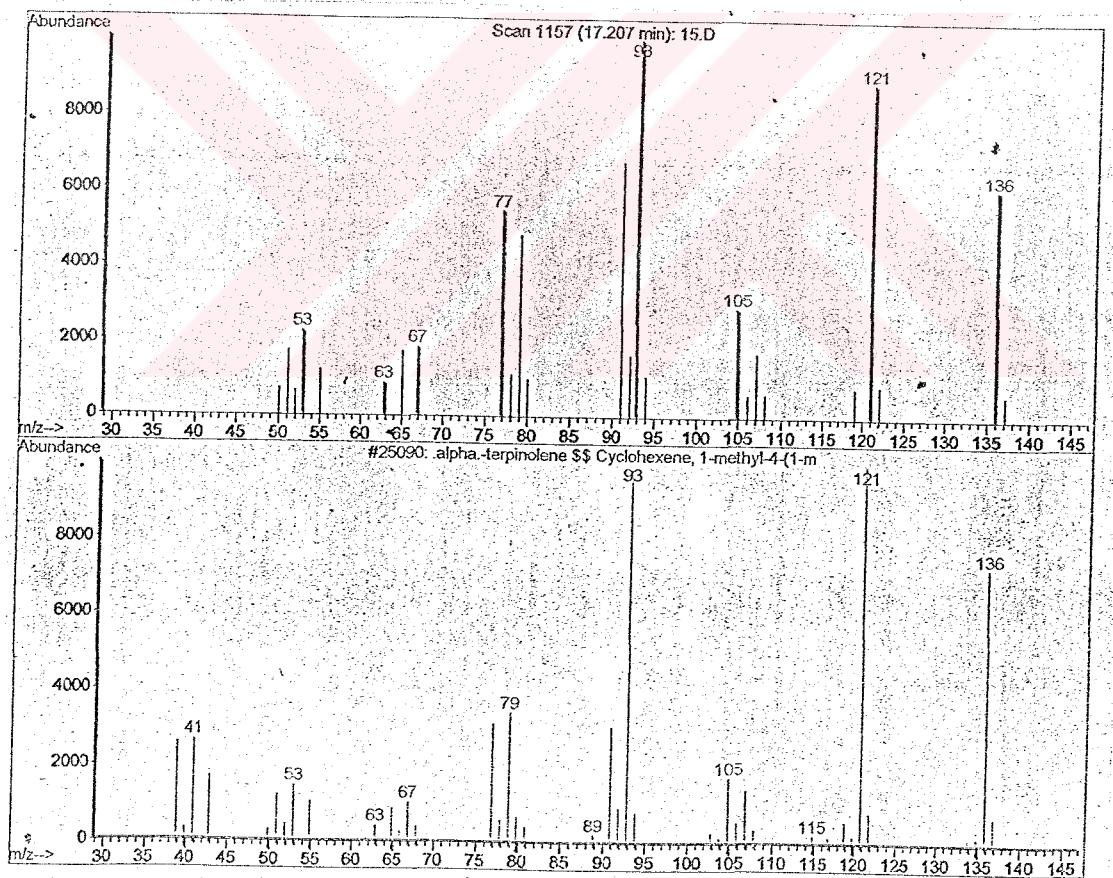
α -Terpinolene

1-metil-4-[1-metiletilidin]siklohekzen

Molekül formülü: $C_{10}H_{16}$

Molekül kütlesi: 136.1

Kimyasal yapısı



Şekil 4.25. α -Terpinolene spektrumu

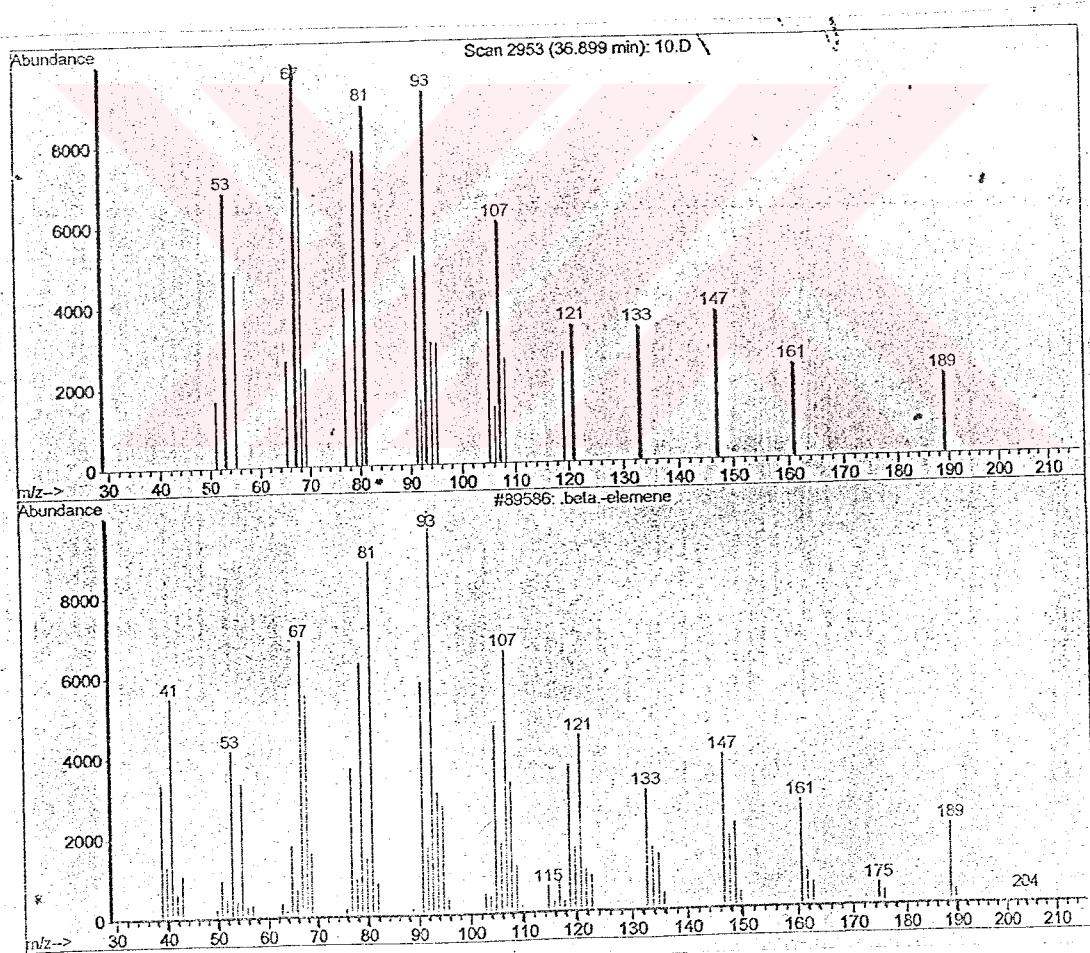
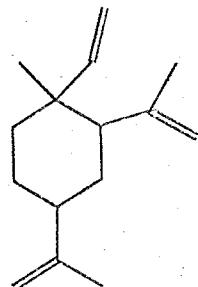
β -Elemen

1-etenil-1-metil-2,4-bis [1-metiletil] siklohekzan

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül külesi: 204.2

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.26. β -Elemen spektrumu

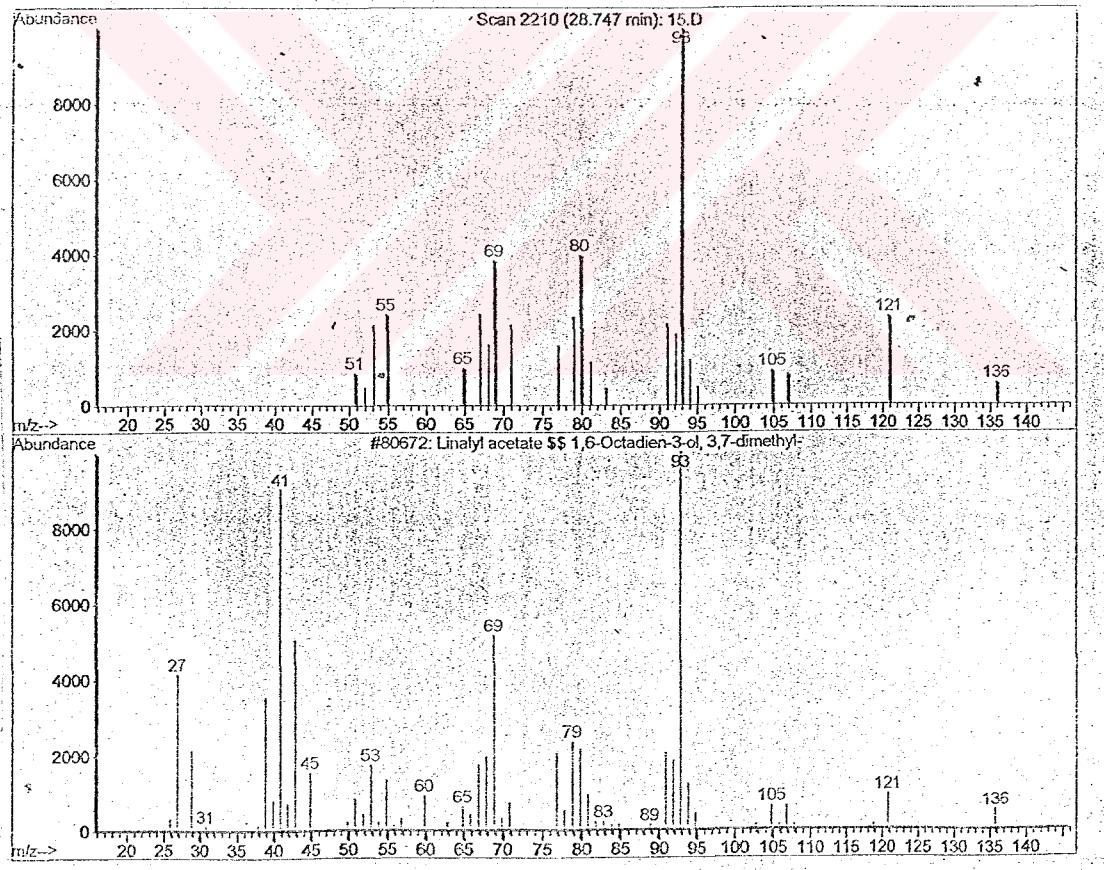
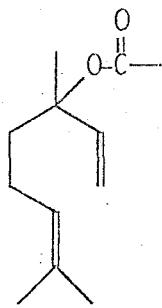
Linalil asetat

3,7-dimethyl-1,6-oktadien-3-ol- acetate

Molekül formülü: C₁₂H₂₀O₂

Molekül kütlesi: 196.2

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.27. Linalil asetat spektrumu

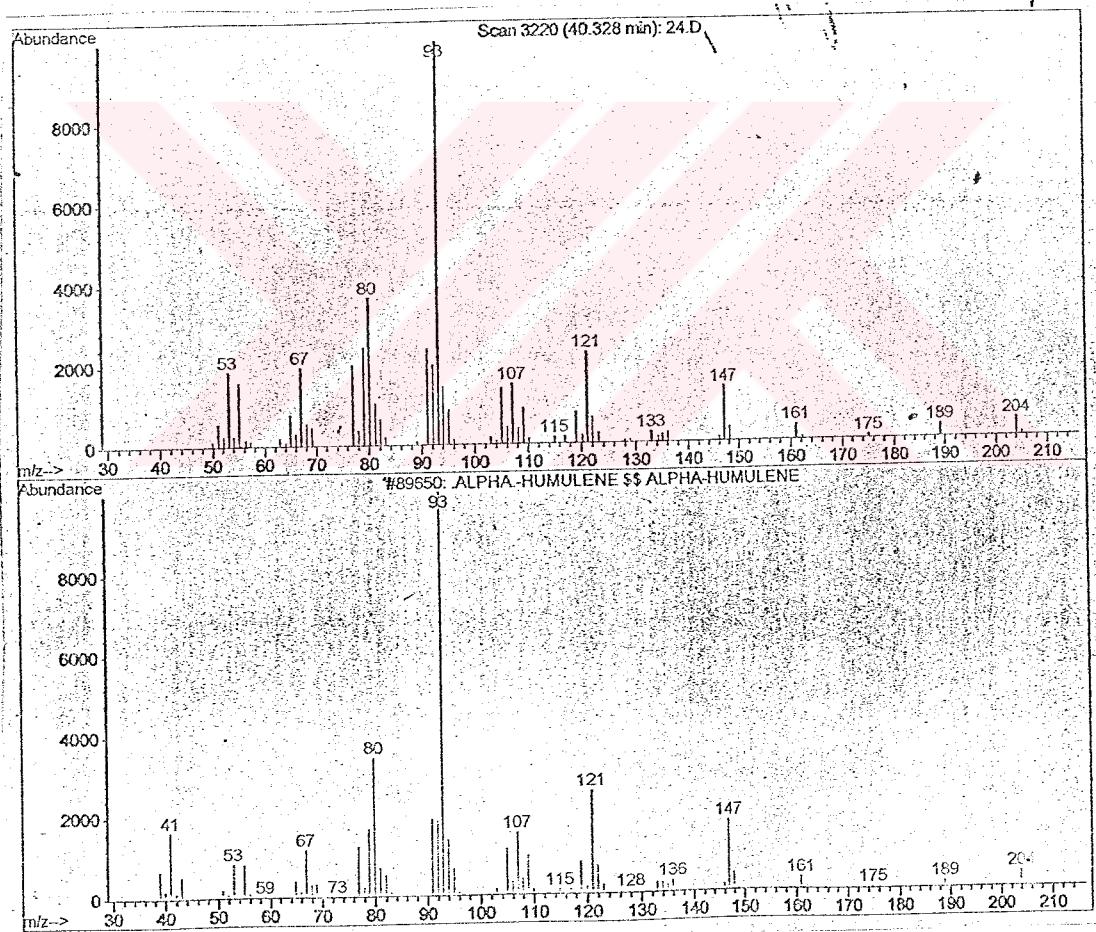
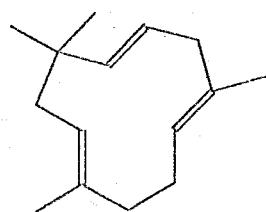
α -Humulen

2,6,6,9-tetrametil-1,4,8-sikloundekatrien

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül kütlesi: 204.2

Kimyasal yapısı:



Şekil 4.28. α -Humulen spektrumu

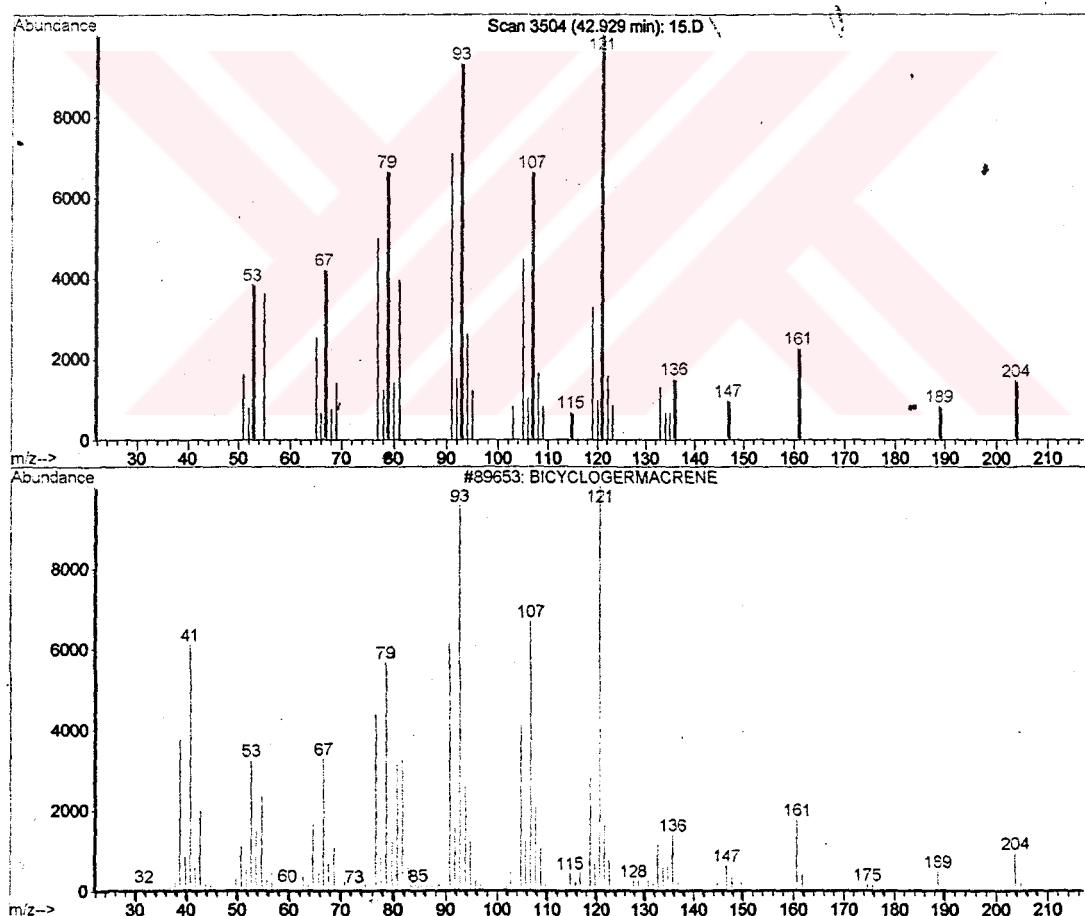
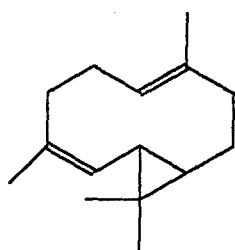
Bisiklogermakren

3,7,11,11-tetrametil bisiklo [8.1.0] undeka-2,6-dien

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül kütlesi: 204,188

Kimyasal yapısı



Şekil 4.29. Bisiklogermakren spektrumu

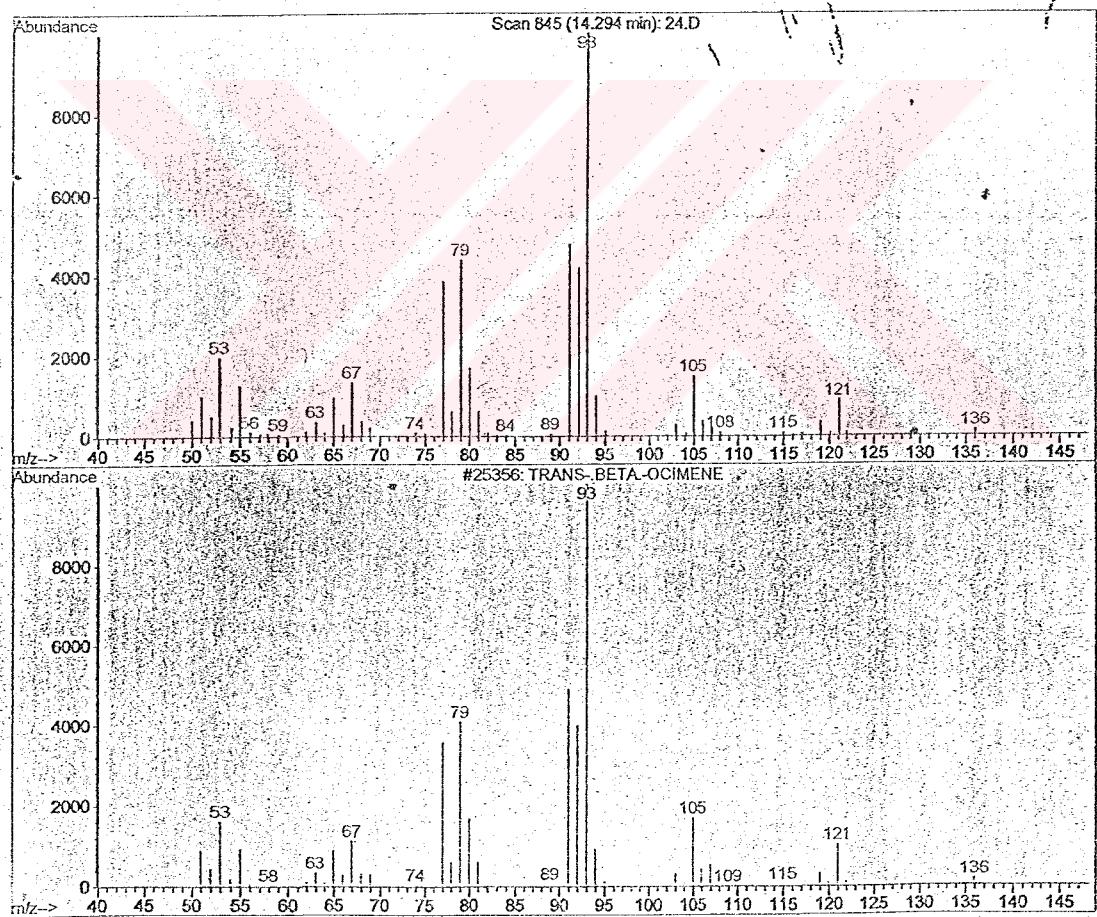
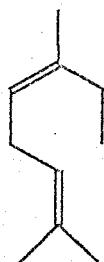
Trans- β -Osimen

trans-3,7-dimetil-1,3,6-oktatrien

Molekül formülü: C₁₀H₁₆

Molekül kütlesi: 136,125

Kimyasal yapısı



Şekil 4.30. Trans- β -Osimen spektrumu

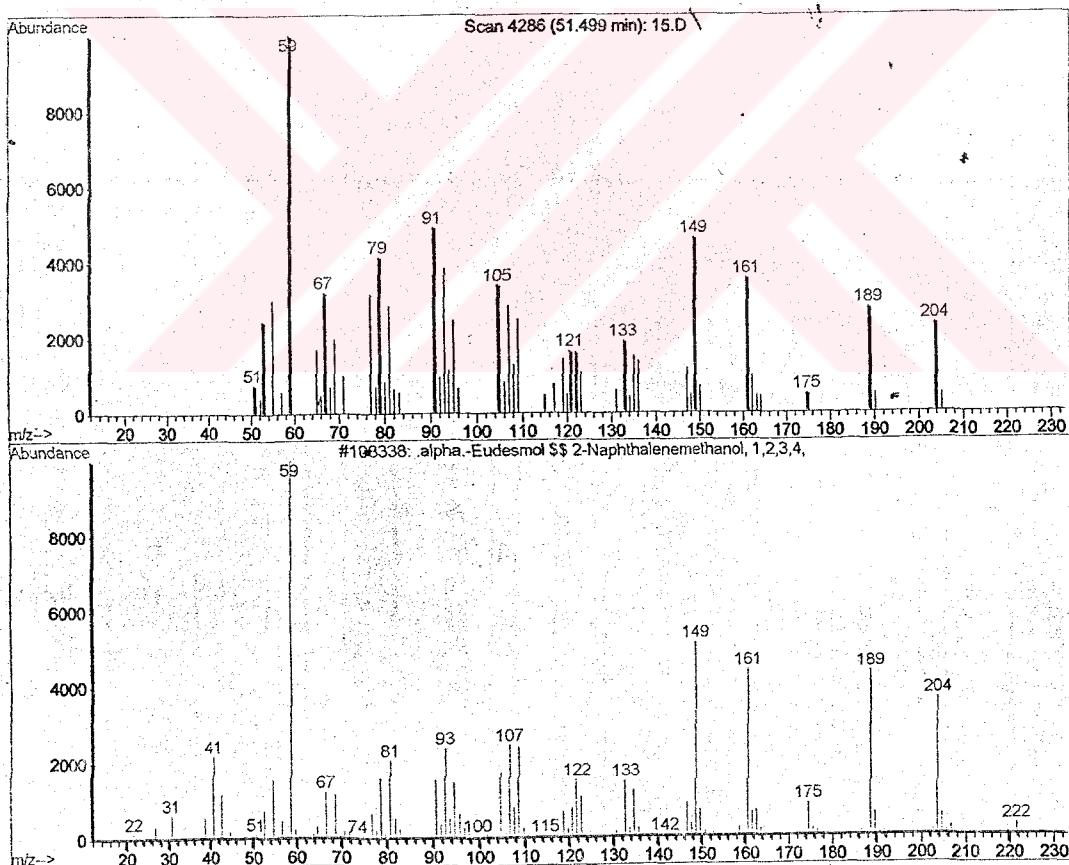
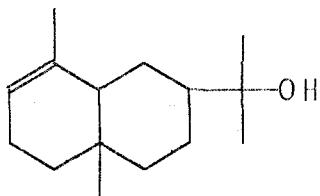
α -Ödesmol

alfa, alfa, 4a, 8-tetrametil-2-naftalenmetanol

Molekül formülü: C₁₅H₂₆O

Molekül kütlesi: 222,2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.31. α -Ödesmol spektrumu

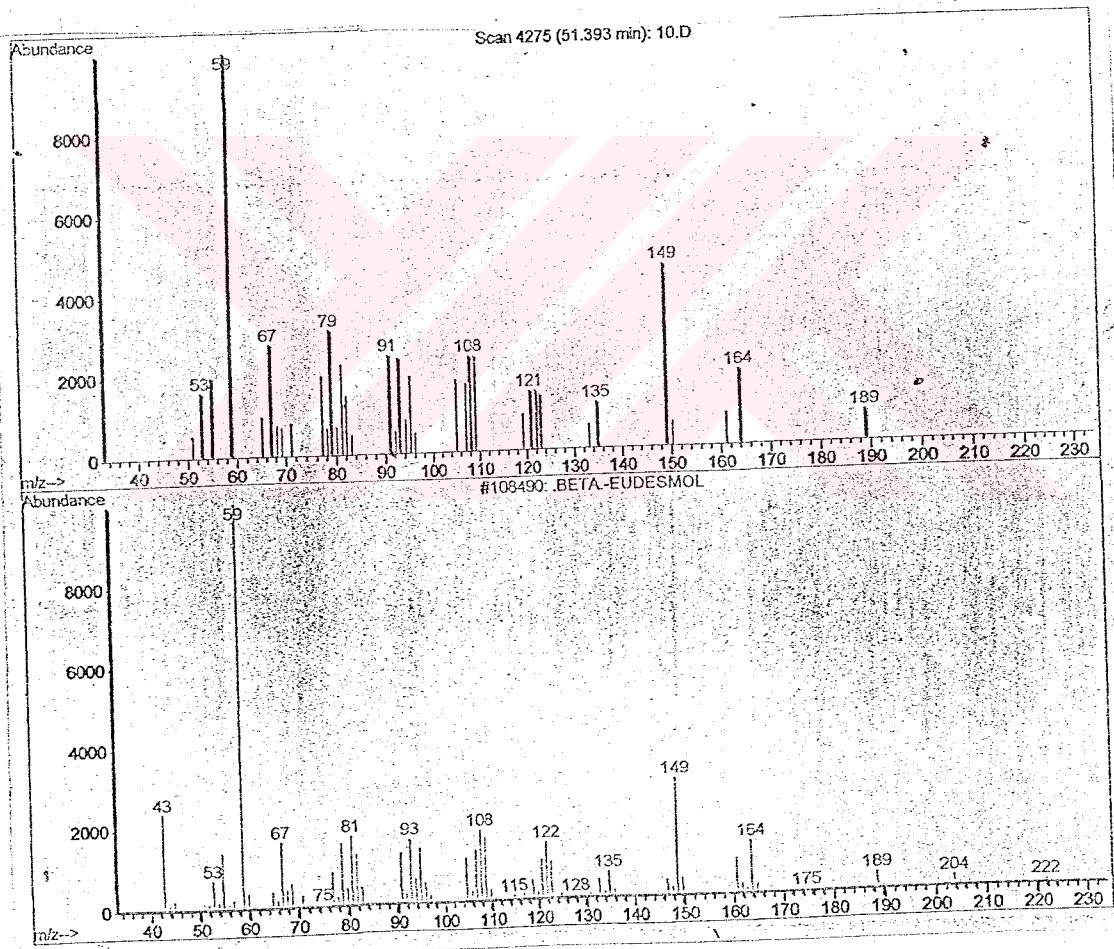
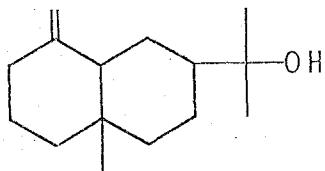
β -Ödesmol

alfa, alfa, 4a, trimetil- 8-metilen-2-naftalenmetanol

Molekül formülü: C₁₅H₂₆O

Molekül kütlesi: 222,2

Kimyasal yapısı



Şekil 4.32. β -Ödesmol spektrumu

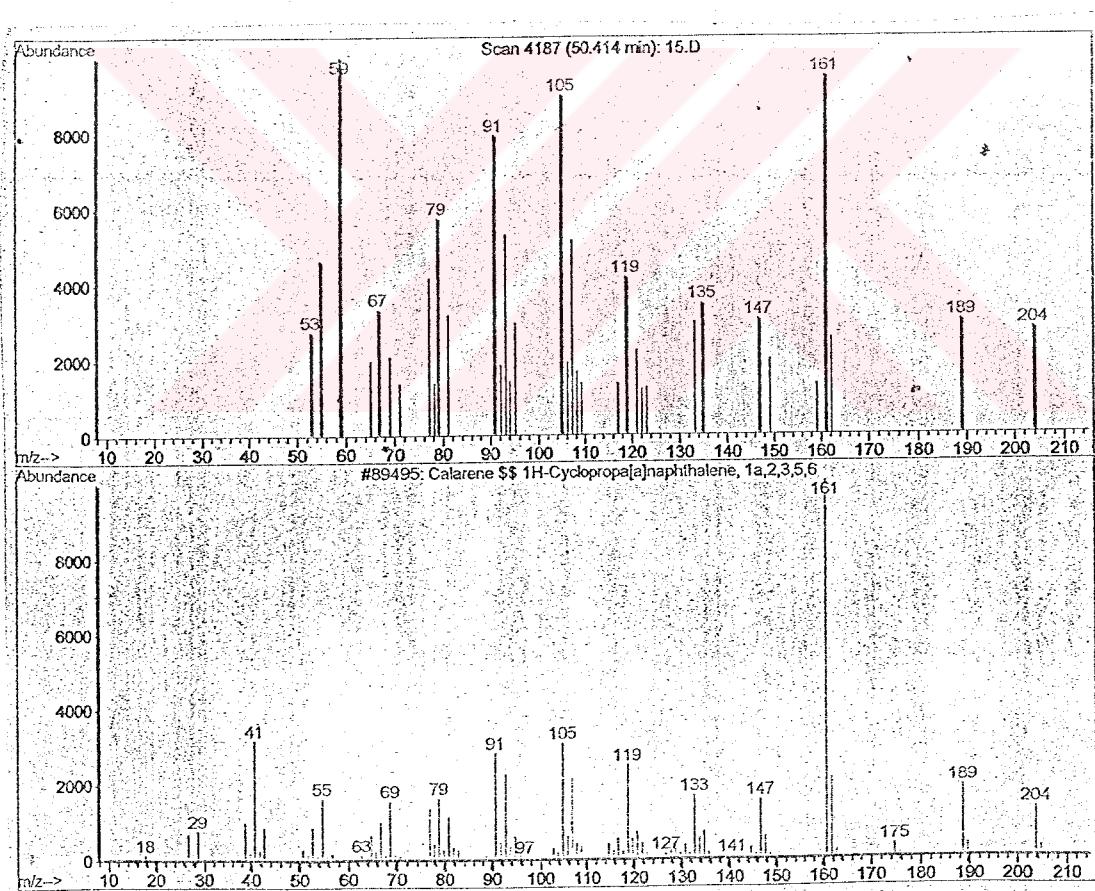
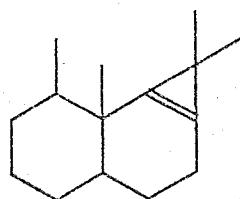
Kalaren

1,1,7,7a-tetrametil-1H-siklopropa[a] naftalen

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül kütlesi: 204,188

Kimyasal yapısı



Şekil 4.33. Kalaren spektrumu

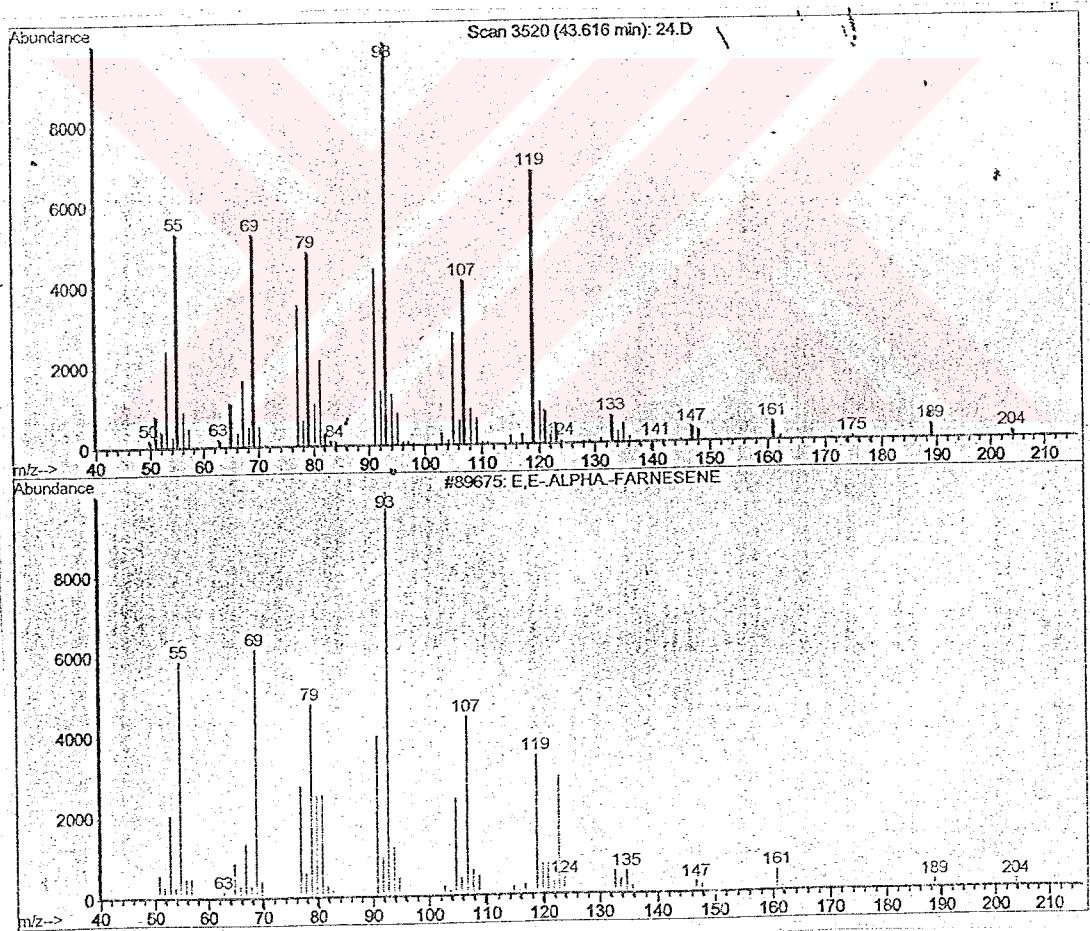
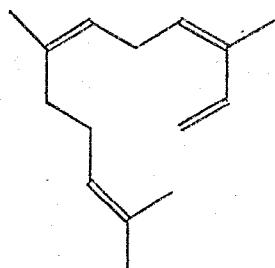
α -Farnesen

3,7,11-trimetil-1,3,6,10-dodekatetraen

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül kütlesi: 204,188

Kimyasal yapısı



Şekil 4.34. α -Farnesen spektrumu

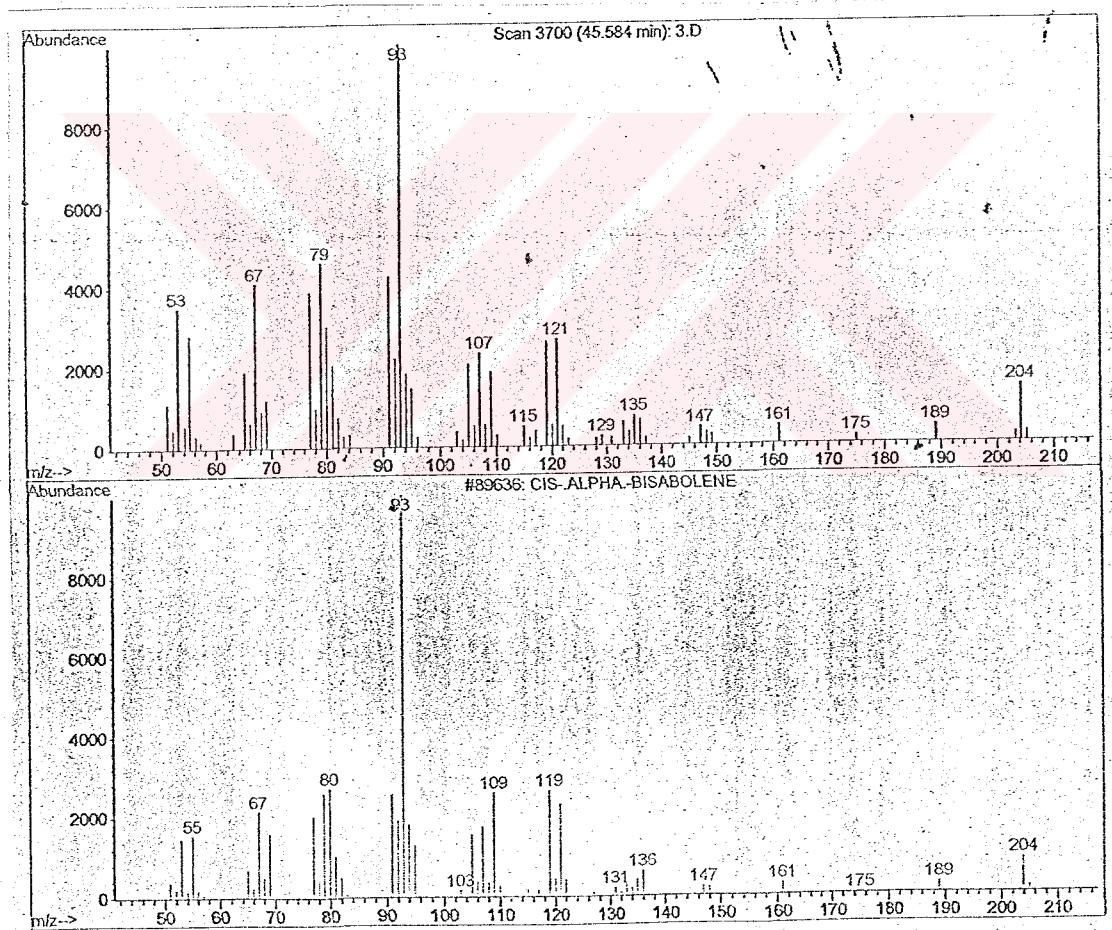
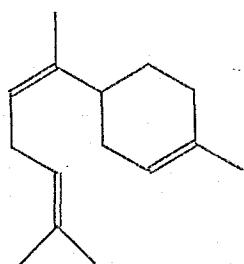
Cis- α -Bisabolen

4-(1,5-dimetil-1,4-hekzadienil)-1-metil-siklohekzen

Molekül formülü: C₁₅H₂₄

Molekül kütlesi: 204,188

Kimyasal yapısı



Sekil 4.35. Cis- α -Bisabolen

Çalışmamızda 1999 yılında Batıayaz'dan Haziran- Kasım ayları boyunca, 2000 yılında Eylül, Ekim, Kasım ve Aralık aylarında aynı ağaçtan toplanan defne yapraklarının uçucu yağları çıkarılmış ve GC/MSD' de analizleri yapılarak bileşenleri belirlenmiştir. Bileşenlerin yaklaşık % 95' i belirlenebilmiştir.

Batıayaz defne yaprağı uçucu yağı bileşenlerinin aylara ve yıllara göre değişimi Çizelge 4.3.' te verilmiştir.

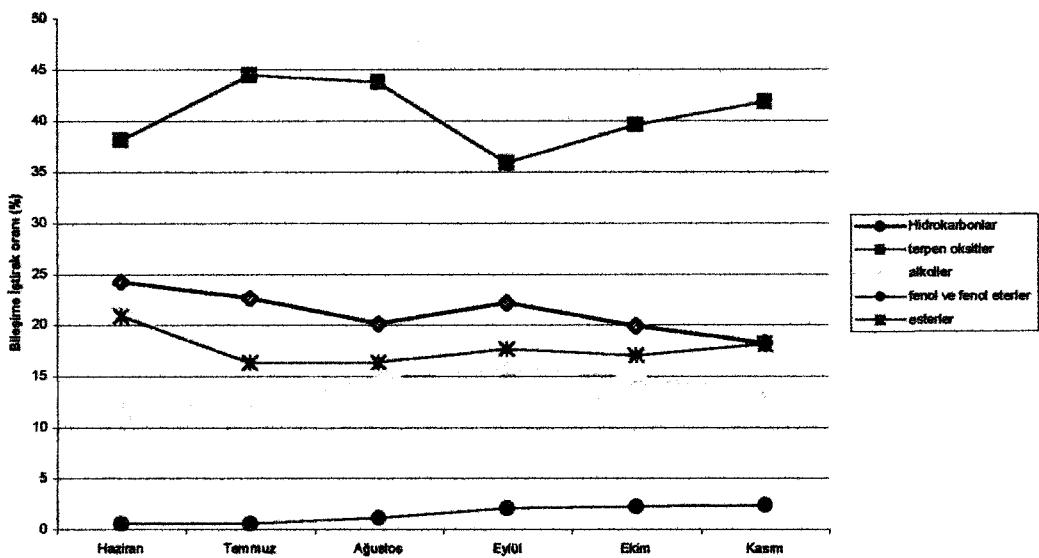
Cizelge 4.3. (Batiayaz) Defne yaprağı uçucu yağı bileşenlerinin aylara ve yillara göre değişimini

Bileşenler	Haziran 1999	Temmuz 1999	Ağustos 1999	Eyvül 1999	Ekim 2000	1999	2000	Kasım 2000	Aralık 2000
α -Tujen	0,35	0,37	0,36	0,37	0,53	0,38	0,31	0,36	0,28
α -Pinen	3,23	3,28	3,26	3,02	4,02	3,22	3,17	3,12	2,74
Kamfen	t	t	t	t	t	t	t	t	t
Sabinen	12,94	12,89	11,07	11,32	11,05	10,26	10,74	10,65	9,76
Mirsen	0,63	0,57	0,60	0,99	0,81	0,58	0,56	0,62	0,43
α -Felandren	0,44	0,45	t	0,27	0,58	t	t	t	t
1,8-Sineol	36,66	43,37	42,28	34,65	43,64	38,04	46,40	40,38	43,71
trans- β -Osimen	-	-	t	0,13	t	t	t	t	t
γ -Terpinen	0,56	0,65	0,58	0,50	1,16	0,65	0,65	0,59	0,69
trans-Sabinen hidrat	t	t	0,44	0,43	0,29	0,35	0,48	0,52	0,43
α -Terpinolen	t	t	t	0,17	0,35	0,15	t	0,16	t
Linalol	7,23	8,88	7,40	10,98	6,05	8,66	6,00	6,86	6,10
Terpinen-4-ol	1,73	1,81	2,25	1,50	2,70	2,40	2,41	2,22	2,50
α -Terpineol	0,94	0,77	0,98	0,80	1,27	0,87	1,19	1,05	1,20
Linalil asetat	0,50	0,47	0,37	0,79	t	0,56	t	0,36	t
α -Terpinenil asetat	20,50	15,94	16,11	16,95	14,35	16,58	18,30	17,86	17,76
Ojenol	t	t	0,59	0,98	1,08	1,32	t	0,95	0,68
β -Elenen	0,89	0,74	0,67	0,97	0,29	0,77	t	0,48	0,42
β -Karyofilen	2,51	2,26	2,89	2,46	1,35	2,51	2,09	1,38	2,42
Metil öjenol	0,67	0,70	0,64	1,21	1,81	1,05	0,87	1,57	0,95
α -Hunulen	0,38	t	t	0,27	t	0,27	t	t	t
Germakren-D	0,33	0,24	t	0,48	t	0,24	t	t	t
Bisiklogermakten	1,33	0,67	0,52	0,88	0,35	0,54	t	0,33	t
Karyofilen oksit	1,58	1,20	1,60	1,34	1,32	1,65	1,86	1,59	2,97
Kalaren	0,74	0,62	0,27	0,44	0,51	0,45	t	0,61	0,58
β -Ödemsol	1,21	0,71	2,04	1,21	1,26	1,45	1,28	1,59	2,27
α -Ödemsol	0,58	0,33	1,76	0,98	1,40	1,21	1,36	1,32	1,40

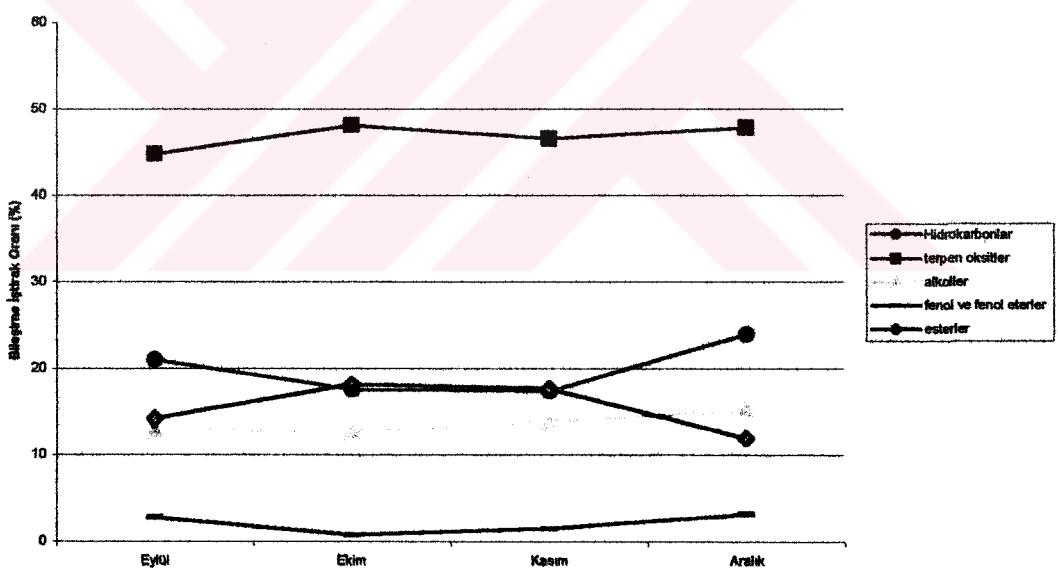
Belirlenebilen başlıca bileşenler fonksiyonel gruptara ayrılarak sınıflandırılmış (Çizelge 4.4) ve grafik üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4.36, 4.37).

Çizelge 4.4 Battayaz defne yaprağı uçucu yağı bileşen gruplarının aylara ve yillara göre değişimi

Bileşen Grubu	Haziran 1999	Temmuz 1999	Ağustos 1999	Eylül 1999	Ekim 2000	1999	2000	1999	2000	Aralık 2000
Hidrokarbonlar	24,33	22,74	20,22	22,27	21,00	20,02	17,52	18,30	17,32	23,94
Terpen oksitler	38,24	44,57	43,88	35,99	44,96	39,69	48,26	41,97	46,68	47,95
Alkoller	11,69	12,50	14,87	15,90	12,97	14,94	12,72	13,56	13,90	15,35
Fenol ve fenol eterler	0,67	0,70	1,23	2,19	2,89	2,37	0,87	2,52	1,63	3,25
Esterler	21,0	16,41	16,48	17,74	14,35	17,14	18,30	18,22	17,76	12,01



Şekil 4.36. (Batiayaz 1999) Defne yaprağı uçucu yağı bileşen gruplarının aylara göre değişimi



Şekil 4.37. (Batiayaz 2000) Defne yaprağı uçucu yağı bileşen gruplarının aylara göre değişimi

Bileşenler terpen ve terpenoidler olarak sınıflandırıldığında, 1999 yılında Batiayaz' dan elde edilen defne yaprağı uçucu yağıının ortalama 18-24 % terpen, 72-77 % terpenoidden oluştuğu belirlenmiştir.

2000 yılında Batıayaz' dan elde edilen defne yaprağı uçucu yağları da 18-24 % terpen ve 75-80 % terpenoid içermektedir.

1999 yılında Temmuz, Ağustos, Eylül, Ekim ve Kasım aylarında Antakya' dan toplanan defne yapraklarından elde edilen uçucu yağ bileşenlerinin aylara göre değişimi incelenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. (Antakya 1999) Defne yaprağı uçucu yağı bileşenlerinin aylara göre değişimi

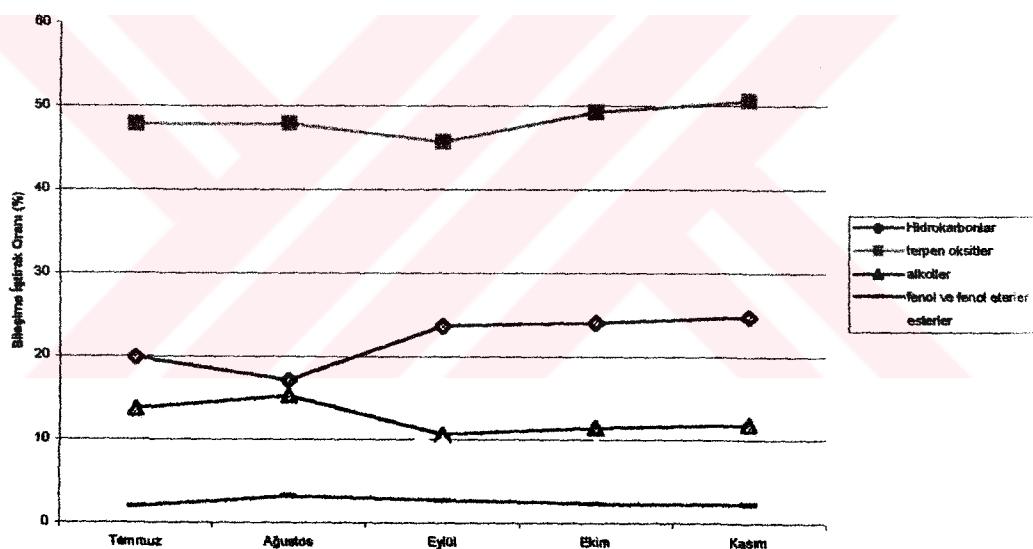
Bileşenler	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım
α-tujen	0,36	0,29	0,46	0,48	0,55
α-Pinen	3,66	3,43	5,84	5,85	6,64
Kamfen	0,19	0,24	0,33	0,33	0,43
Sabinen	14,05	11,81	15,81	15,99	15,93
Mirsen	0,62	0,30	0,46	0,51	0,35
1,8-Sineol	46,61	45,83	44,52	47,92	48,84
γ-Terpinen	0,37	0,51	0,54	0,51	0,49
trans-Sabinen hidrat	1,28	1,18	1,00	0,90	0,79
Cis-Sabinen hidrat	0,58	0,74	0,57	0,53	0,56
α-Terpinolen	t	t	t	t	t
Linalol	0,64	0,53	0,39	0,50	0,40
Terpinen-4-ol	1,82	3,00	1,88	2,16	2,69
α-Terpineol	6,83	7,33	5,36	5,36	5,30
α-Terpinenil asetat	11,94	13,07	9,48	9,08	8,58
Öjenol	t	0,86	1,14	0,63	0,58
β-Elemen	0,22	t	t	t	t
Metil öjenol	1,95	2,39	1,58	1,74	1,67
α-Humulen	t	t	t	t	t
Karyofilen oksit	1,26	2,17	1,23	1,41	1,80
Kalaren	0,52	0,59	0,33	0,46	0,48
β-Ödesmol	1,61	1,64	0,96	1,33	1,40
α-Ödesmol	1,04	0,93	0,56	0,80	0,78

Çizelge 4.6' de bileşenler fonksiyonel gruplarına göre sınıflandırılarak aylara göre değişimi incelenmiştir (Şekil 4.38).

Çizelge 4.6. Antakya defne yaprağı uçucu yağı bileşen gruplarının aylara göre değişimi

Bileşen Grubu	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım
Hidrokarbonlar	19,99	17,17	23,77	24,13	24,87
Terpen oksitler	47,87	48,00	45,75	49,33	50,64
Alkoller	13,80	15,35	10,72	11,58	11,92
Fenol ve fenol eterler	1,95	3,25	2,72	2,37	2,29
Esterler	11,94	13,07	9,48	9,08	8,73

1999 yılında Antakya' dan elde edilen defne yaprağı uçucu yağıının ortalama 17-25 % terpen ve 69-80 % terpenoidden oluştuğu belirlenmiştir.



Şekil 4.38. Antakya defne yaprağı uçucu yağı bileşen gruplarının aylara göre değişimi

Defne yaprağı uçucu yağında ana bileşen 1,8-sineol olarak bulunmuştur. Antakya ve Batıayaz'dan elde edilen defne yaprağı uçucu yağları bileşim bakımından farklılıklar göstermektedir. Antakya defne yaprağı uçucu yağında farklı olarak kamfen ve cis-sabinen hidrat bulunurken Batıayaz defne yaprağı uçucu yağında linalil asetat, β -karyofilen, germakren-D ve bisiklogermakten

Batiayaz (1996, 1998, 1999), Samandağı (1999) ve Yayladağı (1999) 'ndan elde edilen defne meyvalarının da uçucu yağıları çıkarılarak GC/MSD analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Defne meyvası uçucu yağı bileşenleri

	Batiayaz 1996	Batiayaz 1998	Batiayaz 1999	Samandağı 1999	Yayladağı 1999
Uçucu yağı	0,60	0,74	1,05	1,12	0,80
α -Tujen	t	t	t	0,38	0,35
α -Pinen	26,20	22,28	16,55	11,31	6,82
Kamfen	1,63	2,03	2,08	0,80	0,81
β -Pinen	16,67	15,56	12,83	11,06	7,87
Mirsen	1,03	1,14	0,92	0,54	0,64
α -Felandren	13,19	10,17	15,87	10,58	13,28
para-Simen	0,75	1,08	0,55	t	1,22
Sabinen	5,11	5,25	6,03	4,55	5,65
1,8-Sineol	17,42	19,21	18,08	20,45	17,37
trans- β -Osimen	0,84	5,20	11,88	19,89	28,35
Linalol	1,28	1,05	1,36	t	t
Bornil asetat	t	1,12	0,56	t	0,41
α -Terpinenil asetat	6,12	5,56	4,10	4,88	3,67
β -Elemen	3,18	3,58	3,06	4,46	2,68
β -Karyofilen	0,69	0,85	t	1,52	0,67
Germakren-D	t	t	0,90	1,69	0,87
Germakren-A	3,99	3,47	2,81	4,35	3,17
α -Farnesen	1,06	1,46	0,59	1,82	1,68
cis- α -Bisabolen	0,83	1,00	1,83	0,71	1,06

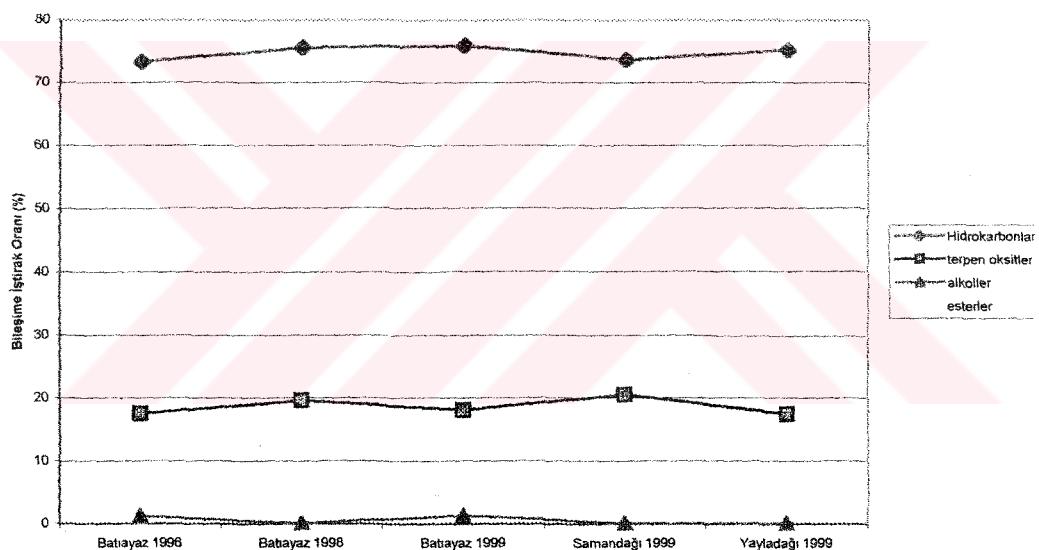
Çizelge 4.7' den görüldüğü gibi farklı bölgelerden elde edilen defne meyvası uçucu yağı örnekleri başlıca bileşenleri itibarıyle benzerdir. Fakat bileşenlerin bileşime iştirak oranları bakımından farklılık göstermektedir. Farklı yıllarda aynı ağaçtan toplanan defne meyvası uçucu yağı bileşimleri de farklıdır. Bu farklılıklarda bölgenin ve iklimin etkili olduğu söylenebilir.

Defne meyvası uçucu yağında defne yaprağı uçucu yağından farklı olarak fenol ve fenol eterler bulunmadığı belirlenmiştir. Defne meyvası uçucu yağında hidrokarbonlar, bileşenlerin ortalama % 75'ini oluşturmaktadır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Defne meyvası uçucu yağı bileşen grupları

Bileşen Grubu	Batıayaz 1996	Batıayaz 1998	Batıayaz 1999	Samandağı 1999	Yayladağı 1999
Hidrokarbonlar	75,17	73,07	75,90	73,66	75,12
Terpen oksitler	17,42	19,21	18,08	20,45	17,37
Alkoller	1,28	1,05	1,36	T	T
Esterler	6,12	6,68	4,66	4,35	4,08

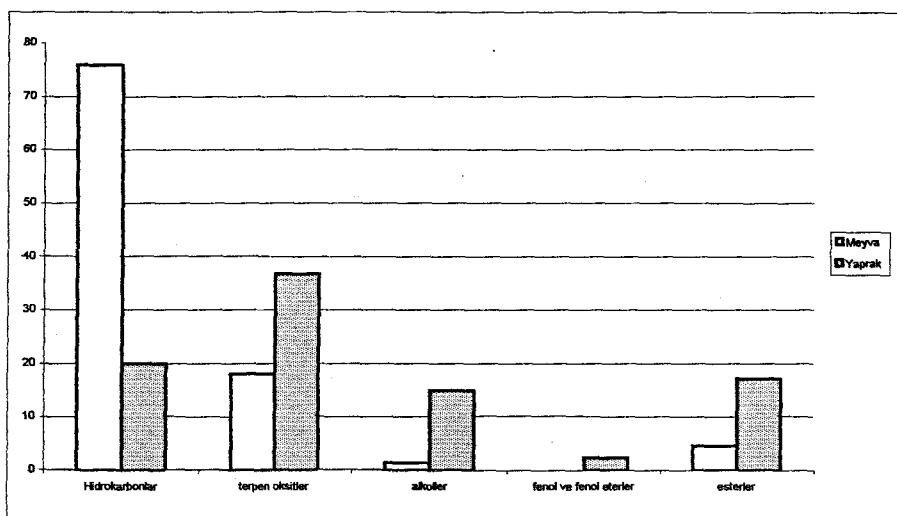
Defne meyvası uçucu yağında bölgelere göre ortalama 73-76 % oranında terpen 22-25 % oranında terpenoid olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.39. Defne meyvası uçucu yağı bileşen grupları

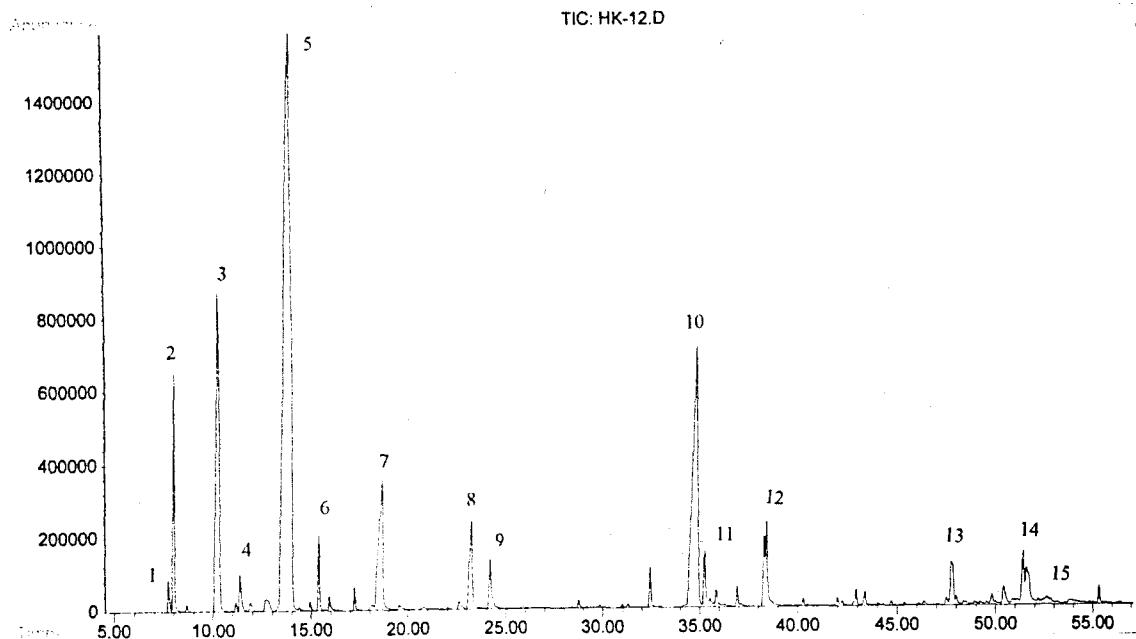
Defne meyvası uçucu yağını oluşturan bileşen gruplarının bileşime katkısı farklı bölgelerde paralellilik göstermektedir (Şekil 4.39).

Batiayaz 1999 meyva uçucu yağı ve Batiayaz Ekim 1999 defne yaprağı uçucu yağları bileşen grupları karşılaştırılarak Şekil 4.40' ta gösterilmiştir.

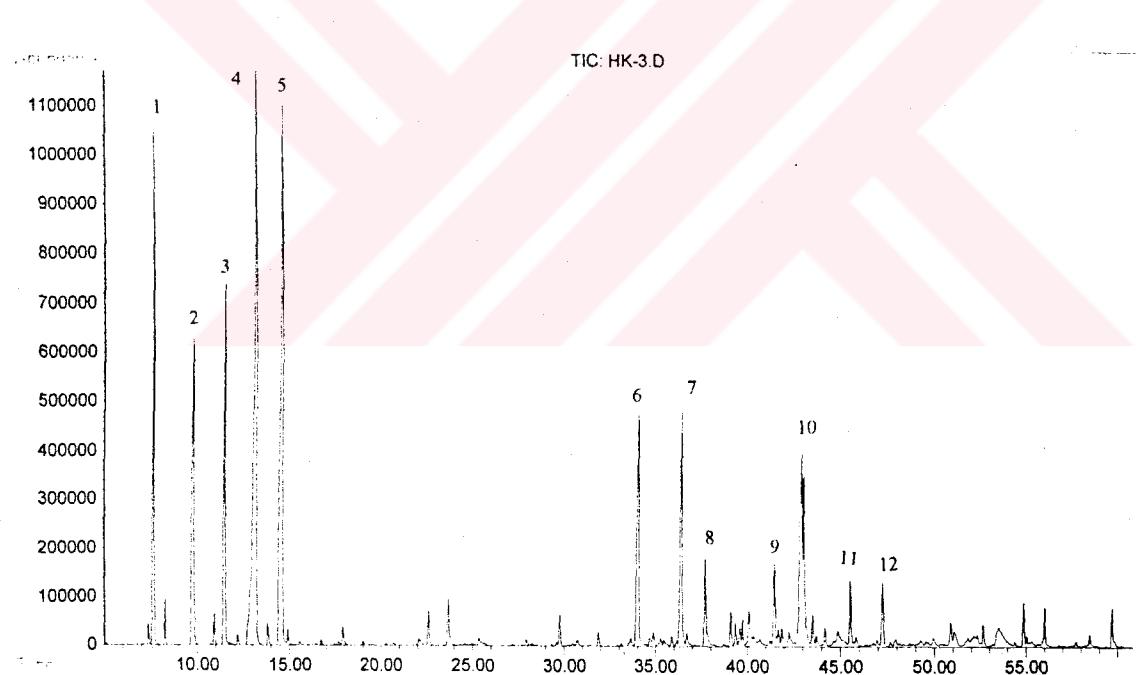


Şekil 4.40. Batiayaz (Ekim 1999) defne yaprağı ve (Batiayaz 1999) defne meyvası uçucu yağı bileşen grupları

Defne yaprağı ve defne meyvası uçucu yağlarına ait kromatogramlar Şekil 4.41 ve 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.41. Batıyaz defne yaprağı uçucu yağı kromatogramı*



Şekil 4.42. Samandağı meyva uçucu yağı kromatogramı**

NOT: * 1: α -Tujen, 2: α -Pinen, 3: Sabinen, 4: Mirsen, 5: 1,8-Sineol, 6: γ -Terpinen, 7: Linalol, 8: Terpinen-4-ol,

9: α -Terpineol, 10: α -Terpinen asetat, 11: Öjenol, 12: β -Karyofilen, 13: Karyofilen oksit,

14: β -Ödesmol, 15: α -Ödesmol

** 1: α -Pinen, 2: β -Pinen, 3: α -Felandren, 4: 1,8-Sineol, 5: trans- β -Osimen, 6: Kamfen, 7: β -elemen,

8: β -Karyofilen, 9: Germakren-D, 10: Germakren-A, 11: α -Farnesen, 12: cis- α -Bisabolen

1999 yılı Temmuz ayında farklı bölgelerden (Yayladağı, Samandağı, Antakya ve Batıayaz) defne yaprakları toplanarak bileşimleri karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.9).

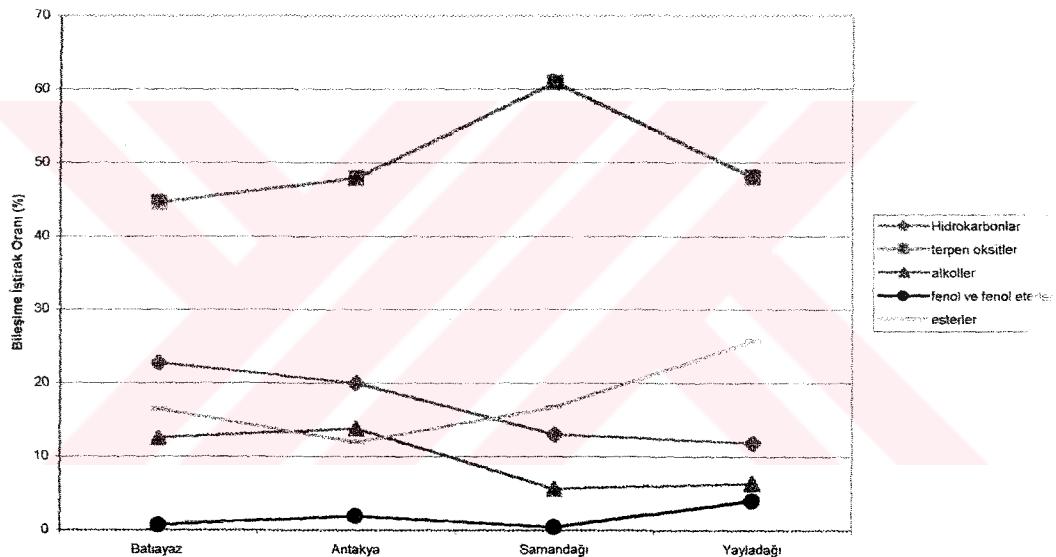
Çizelge 4.9. Farklı bölgelerin defne yaprağı uçucu yağılarının bileşenleri

Bileşenler	Yayladağı 07.99	Samandağı 07.99	Antakya 07.99	Batıayaz 07.99
Uçucu yağ	2,34	2,29	3,96	1,60
α -Tujen	t	t	0,36	0,37
α -Pinen	2,19	2,61	3,66	3,28
Kamfen	t	t	0,19	t
Sabinen	7,83	8,70	14,05	12,89
Mirsen	t	t	0,62	0,57
α -Fellandren	t	t	t	0,45
1,8-Sineol	47,63	59,94	46,61	43,37
trans- β -Osimen	0,27	-	-	-
γ -Terpinen	0,75	0,79	0,37	0,65
trans-Sabinen hidrat	0,48	0,52	1,28	t
cis-Sabinen hidrat	0,37	-	0,58	-
α -Terpinolen	0,33	0,25	t	t
Linalol	0,40	0,37	0,64	8,88
Terpinen-4-ol	2,20	2,05	1,82	1,81
α -Terpineol	1,43	1,94	6,83	0,77
Linalil asetat	-	-	-	0,47
α -Terpinenil asetat	25,70	16,33	11,94	15,94
Öjenol	0,65	t	t	t
β -Elemen	0,24	0,21	0,22	0,74
β -Karyofilen	t	0,23	-	2,26
Metil öjenol	3,39	0,41	1,95	0,70
α -Humulen	t	t	t	t
Germakren-D	-	-	-	0,24
Bisiklogermakren	-	-	-	0,67
Karyofilen oksit	0,30	0,92	1,26	1,20
Kalaren	0,30	0,28	0,52	0,62
β -Ödesmol	1,09	0,63	1,61	0,71
α -Ödesmol	0,34	0,10	1,04	0,33

Farklı bölgelerin defne yaprağı uçucu yağları temelde aynı bileşenleri içermekte fakat bileşenlerin oranları ve fonksiyonel grupların bileşime katkısı bakımından farklılık göstermektedir (Çizelge 4.10) ve (Şekil 4.41)

Çizelge 4.10. Farklı bölgelerin defne yaprağı uçucu yağı bileşen grupları

Bileşen Grubu	Yayladağı 07.99	Samandağı 07.99	Antakya 07.99	Batiayaz 07.99
Hidrokarbonlar	11,91	13,07	19,99	22,74
Terpen oksitler	47,93	60,86	47,87	44,57
Alkoller	6,31	5,61	13,80	12,50
Fenol ve fenol eterler	4,04	0,41	1,95	0,70
Esterler	25,70	16,74	11,94	16,41



Şekil 4.41. Farklı bölgelerin defne yaprağı uçucu yağı bileşen grupları

Antakya, Yayladağı ve Batiayaz defne yaprağı uçucu yağları Samandağı defne yaprağı uçucu yağından daha düşük oranda terpen oksit (1,8-sineol) içermektedir. Antakya ve Batiayaz'dan elde edilen uçucu yağların hidrokarbon içeriği ester içeriğinden fazla iken, Samandağı ve Yayladağı'ndan elde edilen uçucu yağların ester içeriği daha fazladır. Sadece Antakya uçucu yağında alkol oranının ester oranından daha fazla olduğu Şekil 4.41'de görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Defne yaprağında %1,05-3,96 oranında, defne meyvasında %0,60-1,12 oranında uçucu yağ bulunmuştur. ACAR (1988) tarafından yapılan çalışmada farklı yörelerin defne yaprağında %1,67-5,63 oranında uçucu yağ bulunmuştur.
2. Defne yaprağı uçucu yağı bileşenlerinin yaklaşık %95' i belirlenmiştir. Defneyaprağı uçucu yağını terpenler (hidrokarbonlar) ve terpenoidler (alkoller, terpen oksitler, esterler, fenoller ve fenol eterler) oluşturmaktadır. Defne yaprağı uçucu yağıının en önemli bileşeni 1,8-sineol (43,37-59,94%) olup diğer önemli bileşenleri α -terpinenil asetat, α -pinen, linalol, sabinen, terpinen-4-ol, β -karyofilen, α -terpineol'dur.
3. AKGÜL ve ark. (1989), beş ayrı bölgeden aldıkları defne yapraklarında başlıca %40,05-52,18 oranında 1,8-sineol; %11,38-13,06 oranında α -terpinenil asetat; %8,13-10,15 oranında sabinen bulmuşlardır. Bizim çalışmamızda farklı yörelerden farklı zamanlarda alınan defne yapraklarında %34,65-59,94 oranında 1,8-sineol; %8,58-25,70 oranında α -terpinenil asetat; %7,83-13,78 oranında sabinen bulunmuştur.
4. Kekelidze ve ark. (1997), defne meyvası uçucu yağı temel bileşeninin terpinen-4-ol olduğunu bulmuşlardır. Yaptığımız çalışmada ise defne meyvası uçucu yağıının temel bileşenleri α -pinen, β -pinen, α -fellandren, 1,8-sineol olarak bulunmuştur. Hatay'ın farklı yörelerinden elde edilen defne meyvası uçucu yağılarının hiçbirinde terpinen-4-ol bulunmamıştır.
5. Batıayaz' dan 1999 ve 2000 yıllarında toplanan defne yaprakları uçucu yağ miktarı ve bileşimi bakımından farklıdır. Bu farklılığın sebebinin hava koşulları olduğu söylenebilir. Ağacın çiçek açma zamanı, meyvaların olgunlaşması hava koşullarına göre değişiklik göstermektedir.
6. Farklı yörelerden aynı zamanda elde edilen defne yaprağı uçucu yağıları da miktar ve bileşim bakımından farklıdır. Bu uçucu yağılar karşılaştırıldığında; en fazla 1,8-sineol Samandağı defne yaprağında (%60) bulunmuştur. 1,8- sineol oranı Batıayaz defne yaprağında %45, Antakya defne yaprağında %49 ve Yayladağı defne yaprağında %50 olarak bulunmuştur.
7. Batıayaz defne yaprağı 9 % linalol içerirken diğer bölgelerde linalol oranı %0,4-0,7 arasında değişmektedir.

8. Antakya defne yaprağında 7% oranında α -terpineol bulunurken diğer bölgelerde α -terpineol oranı %1-2 arasında değişmektedir.
9. α -terpinenil asetat miktarı Yayladağı defne yaprağında %27, diğer bölgelerde ise %13-17 olarak bulunmaktadır.
10. Defne meyvası uçucu yağı bileşim bakımından defne yaprağı uçucu yağından farklılık göstermektedir. Defne yaprağı uçucu yağı %13-23 terpen, %72-82 terpenoid içerirken, defne meyvası uçucu yağı %75-78 terpen, %21-24 terpenoid içermektedir.
11. Defne meyvası uçucu yağıının başlıca bileşenleri α -pinen, β -pinen, α -fellandren, sabinene, 1,8-sineol, α -terpinenil asetate, β -elemen ve germakren-A olarak bulunmaktadır.
12. Farklı bölgelerin defne yaprağı ve defne meyvaları farklı miktarda uçucu yağı içermektedir. Aynı bölgenin yaprak ve meyvalarında da uçucu yağı miktarı değişmektedir.
13. Farklı bölgelerin defne yaprağı ve meyvası uçucu yağılarının temelde aynı bileşenlerdenoluştugu, fakat bileşenlerin bileşime iştirak oranları bakımından farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Bunun sebebi ağaçların türlerinin ve yaşlarının farklı olması, bölge ve iklim farklılıklarıdır. Hatay Bölgesinde defne ormanlarda kendiliğinden yetişen veya bahçelerin çevresini çevreleyen bir ağaç, bu ağaçtan elde edilen defneyeğine bir ek gelir, odununa da bir yakacak gözü ile bakılmaktadır. Dolayısıyla günümüze kadar bu ağacın ıslahına yönelik veya tarıma elverişli olmayan alanların defne aacı ile ağaçlandırılmasına yönelik herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Defnenin Hatay ekonomisindeki katkı payını artırmak için daha fazla alıcı bulan türün belirlenerek Hatay bölgesindeki defne ağaçlarının aşılanması ve yöre insanının bu ağaç hakkında bilinçlendirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- ACAR, İ., 1985. **Defne (Laurus nobilis L.) Yaprağı ve Yaprak Eterik Yağının Üretilmesi ve Değerlendirilmesi.** Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No: 186, 89 s, İzmir.
- , 1988. **Türkiye'deki Yayılışı İçerisinde Akdeniz Defnesi (Laurus Nobilis L.)'nin Yaprak Kalitesi Üzerine Araştırmalar.** Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No: 202, 42 s, Ankara.
- ANAÇ, O., 1987. **Organik Kimya III (Organik Kimyada Özel Konular).** İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Yayın No: 9, 127 s, İstanbul.
- BAUER, K., GARBE, D., 1985. **Fragrance and Flavor Materials: Preparation Properties and Uses.** Weinheim VCH Verlagsgesellschaft Darmstad.
- BAYTOP, A. M., 1991. **Farmasötik Botanik.** İstanbul Üniversitesi Yayınları. 280 s, İstanbul.
- BERK, A., 1953. **Esanslar (Eterik Yağlar)** İstanbul.
- BUTTERY, R.G., BLACK, D.R., GUADAGNI, D.G., LING, L.C., CONNOLLY, G., TERANISHY, R., 1974. California Bay Oil. *J. Agric. Food Chem.*, 22 (5): 773.
- ÇELİK, S., YILMAZ, Ö., 1996. Defne (Laurus nobilis L.) Yaprak ve Meyvesinin Yağ Asitleri Bileşimi. *Gıda* 21(3): 165-167
- DORMAN, K.W., 1976. **The Genetics and Breeding of Southern Pines** U.S. Department of Agriculture, Forest Service No. 471.
- ERCAN, A.S., 1985. **Defne Yaprağı ve Yağı İhracatının Geliştirilmesi.** İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, Yayın No: 74, 65 s, Ankara.
- ERDİK, E., 1987. **Denel Organik Kimya.** Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Yayın No: 145, 814 s, Ankara.
- FREIXAS, J.H., 1998. **Determination of Substances in Laurus Nobilis by GC/MS.** (Yayınlanmamış), Fachhochschule Aalen, 94 s, Aalen.
- GANG, S.N., SIDDIQUI, M.S., AGARWAL, S.K., 1992. New Fatty Acid Esters and Hydroxy Ketones from Fruits of Laurus nobilis. *J.Nat. Prod.*, 55(9): 1315-1319.
- GILDEMEISTER, E., HOFFMANN, F.R. 1965. **Die Ätherischen Öle.** 3rd. Vol. 11, Verlag der Schimmel Co. Aktiengesellschaft. Leipzig, 732s.
- GÜNDÜZ, T., 1993. **İnstrumental Analiz.** 607 s, Ankara.

- HAFIZOĞLU, H., REUNANEN, M., 1993. Studies on the Components of *Laurus nobilis* from Turkey with Special Reference to Laurel Berry Fat. *Fat Sci. Technol.*, 95(8): 304-308
- HOKWERDA, H., BOS, R., TATTJE, D.H.E., MALINGRE, Th.m., 1982. Composition of Essential Oil of *Laurus nobilis*, L. *Nobilis* Var. *Angustifolia* and *Laurus azorica*. *J. Med. Plant Res.*, 44: 116-119
- KEKELIDZE, N.A., PRUIDZE, V.G., 1967. Formation of Aromatic Properties of Laurel During Drying. *Chem. Abstr.*, 69, 16832, 1968.
- KEKELIDZE, N.A., PRUIDZE, V.G., 1967. Comparative Study of the Chemical Composition of Essential oil in the Leaves, Branches, and Leaf Exudate of the Laurel. *Chem. Abstr.*, 69, 33579, 1968.
- KEKELIDZE, N.A., BERADZE, L.V., DZHANIKAŠVILI, M.I., 1977. Essential Oil of Laurel Fruit. *Maslo-Zhir. Prom-st*, (1) 32.
- LUTZ, 1940. *Bull. Soc. Chim-Biol.*, 22 (1940), 497 (Guenther, Vol. I)
- ÖZEK, T., BOZAN, B., BAŞER, K.H.C., 1998. Supercritical CO₂ Extraction of Volatile Components from Leaves of *Laurus nobilis* L. **Medicinal and Aromatic Plant and Drug Research Centre (TBAM)**, Anadolu University, Eskişehir.
- ÖZKAN, A., 1997. **Organik Kimyada Seçme Konular**. Ders Notları. Antakya.
- PERTOLDI, M.G., STANCHER,B., 1968. Characterization of the Essential Oil of the Laurel. *Chem. Abstr.*, 73, 91 168 (1970).
- PINE, H.S., 1987. **Organic Chemistry**. 1187 s, Singapore.
- SOLOMONS, T.W.G., 1994. **Fundamentals of Organic Chemistry** 1047 s, U.S.A.
- TEISSEIRE, P., 1966. Essential Oils in Leaves of *Laurus nobilis* (Grecian Laurel). *Recherches (Paris)*, 15: 85-6.
- TİMUR, M., 2001. **Hatay Bölgesi Defneyağı Verimi ve Bileşiminin Saptanması**. Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), Mustafa Kemal Üniversitesi, 102 s, Antakya.
- TSCHRICH, 1936. **Die Harze und Die Harzbehaelter** 2., Ed., Leipzig. (Guenther, Vol. I)
- TYLER, V.E., BRADY, L.R., ROBBERS, J.E., 1988. **Pharmacognosy**, 9th ED. Lea and Febiger Philadelphia.
- ÜNAL, G., 1996. **Melekotu Bitkisinin Uçucu Yağ ve Kumarin Bileşiklerinin İncelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), İ.T.Ü. 88 s, İstanbul.

YOSHIDA, T., 1979. Essential Oil of *Laurus nobilis* L., Koen Yoshishu-Koryo, Terupen oyobi Seuyi Kagaku ni kansuru Toronkai 23, 184, **Chem. Abstr.**, 92, 143 282, 1980.

ÖZGEÇMIŞ

1975 yılında Hatay-Antakya'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi Antakya'da tamamladım. 1992 yılında girdiğim Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi' nden 1997 yılında kimyager ünvanı ile mezun oldum. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.