

**TÜRK GÜL YAĞI, KONKRETİ ve ABSOLÜSÜNÜN
ÜRETİMİ ve ÖZELLİKLERİ**

Mine KÜRKÇÜOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Sağlık Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği Uyarınca
Farmakognozi Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman : Prof.Dr.K.Hüsnü Can BAŞER

Şubat 1995

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FARMASİYENLİK FAKÜLTESİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	i
TABLolar DİZİNİ.....	iii
Tezde Adı Geçen Bileşiklerin İngilizce Yazılışları.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	2
2.1. Sistematik ve Sinonimleri.....	2
2.2. Botanik Özellikleri ve Yayılışı.....	4
2.3. Tarihçesi.....	5
2.4. Kullanım Yerleri.....	7
2.5. Katıştırma.....	7
2.6. Gül ve Gül Ürünlerinin İhracatı.....	8
2.7. Uçucu Yağların Tanım ve Özellikleri.....	8
2.7.1. Monoterpenler	11
2.7.1.1. Monoterpenlerin Sınıflandırılmaları.....	11
2.7.1.2. Monoterpenlerin Biyosentezi.....	16
2.7.2. Seskiterpenler ve Sınıflandırılmaları.....	21
2.7.2.1. Seskiterpenlerin Biyosentezi.....	24
2.8. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri.....	27 -
2.8.1. Distilasyon.....	27 -
2.8.1.1. Su Distilasyonu Yöntemi.....	28
2.8.1.2. Buhar Distilasyonu Yöntemi.....	28
2.8.1.3. Su-Buhar Distilasyonu.....	29
2.8.1.4. Kuru Distilasyon.....	29
2.8.1.5. Hidrodifüzyon.....	29

İÇİNDEKİLER (Devam)

2.8.2.	Ekstraksiyon.....	30
2.8.2.1.	Organik Çözücü ile Ekstraksiyon.....	31
2.8.2.2.	Sabit Yağ ile Ekstraksiyon.....	31
2.8.2.3.	Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu.....	31
2.8.2.4.	Sıvılaştırılmış Gaz Ekstraksiyonu.....	31
2.8.2.4.1.	Phytosol Tekniği ile Ekstraksiyon.....	32
2.8.3.	Sıkma.....	32
2.9.	Uçucu Yağların Saflaştırılma Teknikleri.....	33
2.9.1.	Moleküler Distilasyon (Short Path Distillation).....	33
2.9.2.	Fraksiyonlu Distilasyon.....	35
2.10.	Headspace.....	35
2.10.1.	Headspace Analiz Yöntemleri.....	36
2.10.1.1.	Vakum Headspace Yöntemi.....	36
2.10.1.2.	Kapalı Sistem Headspace Yöntemi.....	37
2.10.2.	Headspace Metodu ile Yapılmış Çalışmalara Örnekler.....	39
2.11.	Türk Gül Yağı Üretimi.....	41
2.11.1.	Endüstriyel Distilasyon Tekniği.....	41
2.11.2.	Köy Distilasyonu Tekniği.....	44
2.12.	Gül Konkreti ve Absolüsü.....	45
2.13.	Gül Yağının Bileşimi.....	48
2.14.	Gül Konkreti ve Absolüsünün Bileşimi.....	73
2.15.	Gül Headspace Ürünlerinin Bileşimi.....	86
3.	GEREÇ VE YÖNTEMLER.....	98
3.1.	Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler.....	98
3.1.1.	Bitkisel Materyal.....	98
3.1.2.	Kimyasal Maddeler.....	99
3.1.3.	Aletler.....	100
3.2.	Deneysel Çalışma.....	101
3.2.1.	Su Distilasyonu.....	101
3.2.2.	Headspace Çalışmaları.....	102
3.2.3.	Absolü Eldesi.....	102

İÇİNDEKİLER (Devam)

3.2.4.	Kolon Kromatografisi.....	104
3.2.5.	Gaz Kromatografisi.....	105
3.2.6.	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometrisi (GC/MS).....	106
3.2.7.	Fiziko-Kimyasal Analizler.....	107
3.2.7.1.	Yoğunluk Tayini.....	107
3.2.7.2.	Kırılma İndisi.....	108
3.2.7.3.	Optik Çevirme.....	108
3.2.7.4.	Donma Noktası Başlangıcı.....	109
3.2.7.5.	Erime Noktası.....	109
3.2.7.6.	Asit İndisi.....	110
3.2.7.7.	Ester İndisi.....	110
4.	DENEYSEL BULGULAR.....	112
4.1.	Gül Yağı Çalışmaları.....	112
4.1.1.	Su Distilasyonu.....	112
4.2.	Headspace Çalışmaları.....	119
4.3.	Gül Absolü Eldesi.....	123
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	141
5.1.	Gül Yağı Çalışmaları.....	141
5.2.	Headspace Çalışmaları.....	146
5.3.	Gül Absolü Eldesi Çalışmaları.....	146
	KAYNAKLAR.....	156
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Terpenoitlerin Biyosentezi.....	19
2.2 Monoterpenlerin Biyosentezi.....	20
2.3 Siklik Seskiterpenlerin <i>trans-trans</i> ve <i>cis,trans</i> -Farnesil Katyonları Yoluyla Oluşumu.....	25
2.4 Siklik Seskiterpenlerin Katyonik Oluşumları.....	26
2.5 2E, 6E-Farnesil Pirofosfat'tan Albikanol Oluşumu.....	26
2.6 Vakum Headspace Cihazının Şeması.....	37
2.7 Kapalı Sistem Headspace Cihazının Şeması.....	38
2.8 Hazır Doldurulmuş Aktif Kömür Tüpü.....	39
2.9 Genel Gül Yağı Üretim Şeması.....	42
2.10 Gül Yağı Fabrikası Akım Şeması.....	43
2.11 Köy Distilasyon Ünitesi.....	45
2.12 Gül Yağında Bulunan Bazı Bileşiklerin Formülleri.....	62
3.1 Clevenger Apareyi.....	101
3.2 Mini ekstraksiyon Apareyi "Phytosol".....	104
3.3 Donma Başlangıcı Tayin Cihazı.....	109
4.1 Clevenger Apareyinde Elde Edilen Taze Çiçek Gül Yağının Gaz Kromatogramı.....	112
4.2 Gülbirlik 1993 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.....	113
4.3 Turgutalp Köylü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.....	113
4.4 Gül Çiçeği ve Konkret Headspace Çalışmasından Elde Edilen Numunelerin Gaz Kromatogramları.....	119
4.5 Erçetin 1991 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (G) Gaz Kromatogramı.....	123
4.6 Konur 1991 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (F) Gaz Kromatogramı.....	124
4.7 Gülbirlik 1992 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (E) Gaz Kromatogramı.....	124
4.8 "Absolue Rose Turgue"nin (ST ₂) Gaz Kromatogramı.....	125
4.9 "Essence Absolue de Rose"un (ST ₁) Gaz Kromatogramı.....	125
4.10 Moleküler Distilasyon I.Çalışmadan Elde Edilen Numunelerin (P ₁ ,P ₂) Gaz Kromatogramları.....	126

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

4.11	Moleküler Distilasyon II.Çalışmadan Elde Edilen Numunelerin (P ₃) Gaz Kromatogramı.....	126
4.12	Moleküler Distilasyon III.Çalışmadan Elde Edilen Numunelerin (P ₄ ,P ₅) Gaz Kromatogramları.....	127
4.13	Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkretinden Kademeli Süzme İşlemiyle Elde Edilen 1,2 ve 3. Numunelerin (K ₁ -K ₃) Gaz Kromatogramları.....	128
4.14	Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkretinden Kademeli Süzme İşlemiyle Elde Edilen 4,5 ve 6. Numunelerin (K ₄ -K ₅) Gaz Kromatogramları.....	128
5.1	Konkretten Absolü Eldesinde Bileşenlerin Kademelere Göre Dağılımı (K ₁ -K ₆).....	150

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1	Gül Yağlarının Oksijenli Bileşikleri..... 51
2.2	Gül Yağında Eser Miktarda Bulunan Sülfür Bileşikleri..... 58
2.3	Türk Gül Yağlarının Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları..... 59
2.4	<i>Rosa damascena</i> Türlerinin Uçucu Yağlarının Kimyasal Bileşimi..... 64
2.5	Türk Gül Yağının Bileşimi..... 67
2.6	Taze ve Fermente Gül Çiçek Yağlarının Bileşimi..... 69
2.7	Köylü ve Fabrika Gül Yağları Analiz Sonuçları..... 70
2.8	Gül Konkretinde Bulunan Asitler..... 73
2.9	Gül Konkretinde Bulunan Bileşikler..... 74
2.10	Kazanlık Gül Konkretinde Bulunan Bileşikler..... 76
2.11	Damask Gül Konkretinde Bulunan Maddeler..... 77
2.12	Gül Konkretindeki Alifatik Ketonların Kompozisyonu..... 83
2.13	Gül Konkretinin GC Analiz Sonuçları..... 84
2.14	Gül Headspace Analiz Sonuçları..... 87
2.15	<i>Rosa rugosa</i> Uçucu Yağının ve Headspace Bileşiminin Kimyasal Karşılaştırması..... 88
2.16	Ku-shui <i>Rose</i> Uçucu Yağı ve Headspace Bileşiminin Karşılaştırılması.. 90
2.17	Koparılmış ve Koparılmamış Gül Çiçeklerinde Headspace Analiz Sonuçları..... 93
2.18	Bulgar Gül Yağı ve Amerikan "Hibrit tea rose" Headspace Analiz Sonuçları..... 94
2.19	<i>Rosa rugosa</i> Farklı Çiçek Bölümlerinden Elde Edilen Headspace Uçucu Yağının Kimyasal Bileşiminin Karşılaştırılması..... 95
2.20	Gül Yağı ve Kültür Güllü Headspace Analiz Sonuçları..... 96
4.1	Gül Yağları GC ve GC/MS Analiz Sonuçları..... 114
4.2	Gül Yağlarının Fiziko-Kimyasal Özellikleri..... 118
4.3	Gül Çiçeği ve Konkret Headspace Çalışması Analiz Sonuçları..... 120
4.4	Gül Absolüsü Analiz Sonuçları..... 129
4.5	Gül Absolüsü'nün Fiziko-Kimyasal Özellikleri..... 140
5.1	Gül Yağlarında Bulunan Ana Bileşikler ve Yüzdeleri..... 143
5.2	Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkreti ile Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Absolüelerin Analizleri Sonucunda Tespit Edilen Ana Bileşikler... 149

TABLÖLAR DİZİNİ (Devam)

- 5.3 Erçetin 1990 Ürünü Gül Konkreti ile Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Absölülerin Analizleri Sonucunda Tespit Edilen Ana Bileşikler...152

Tezde Adı Geçen Bileşiklerin İngilizce Yazılışları

Acetic acid	Fenylethyl benzoate	Neral
Acetone	Fenylethyl formate, 2-	Nerol
Amylacetate, iso	Fenylethyl isovalerate, β -	Neryl acetate
Amylfuran, 2-	Geranial	Nonadecane
Benzene	Geraniol	Nonadecene, 1-
Benzyl alcohol	Geranyl acetate	Nonanal
Benzyladehyde	Geranyl acetone, <i>cis</i> -	Nonane
Benzylmethyl ether	Geranyl formate	Ocimene, (<i>E</i>)- β -
Bornyl acetate	Germacrene-D	Ocimene, (<i>Z</i>)- β -
Bourbonene, β -	Guaiene, α -	Octacosane
Butanol, 1-	Guaiene, δ -	Octadecane
Butanol, 2-	Heneicosane	Octane, n-
Camphene	Heptacosane	Pentadecane
Camphor	Heptadecane	Pentanal
Caryophyllene, β -	heptadecene	Pentanol, 1-
Cineole, 1,8-	Heptanal	Perillene
Citronellal	Heptanol	Phellandrene, α -
Citronellol	Hexadecane	Pinene, α -
Citronellyl acetate	Hexadecane	Pinene, β -
Citronellyl butyrate	Hexanal	Pinocarveol, <i>trans</i> -
Citronellyl formate	Hexanol, n-	Pinocarpone
Copaene, α -	Hexen-1-ol, (<i>E</i>)-3-	Propen-1-ol, 2-
Cymene, <i>p</i> -	Hexen-1-ol, (<i>Z</i>)-3-	Rose oxide, <i>cis</i> -
Decanal	Hexenal, (<i>E</i>)-2-	Rose oxide, <i>trans</i> -
Decane	Hexenyl butyrate, (<i>Z</i>)-2-	Sabinene
Docosane	Humulene, α -	Sabinene hydrate, <i>cis</i> -
Dodecanol	Isobutanol	Sabinene hydrate, <i>trans</i> -
Eicosane	Lauric acid-	Terpinene, α -
Eicosene, (<i>E</i>)-3-	Limonene	Terpinene, γ -
Eicosene, (<i>E</i>)-5-	Linalool	Terpinene-4-ol
Eicosene, (<i>E</i>)-9-	Linalool oxide, <i>cis</i> -	Terpineol, α -
Elemene, β -	Linalool oxide, <i>trans</i> -	Terpinolene
Ethanol	Linalyl acetate	Tetracosane
Ethyl acetate	Methyl eugenol	Tetradecane
Ethyl benzene	Methyl-1-butanol, 2-	Toluene
Ethyl-n-caproate	Methyl-5-hepten-2-ol, 6-	Tricosane
Eugenol	Methyl-5-hepten-2-one, 6-	Tricosene, (<i>Z</i>)-9-
Farnesene, α -	Murolene, γ -	Tridecane
Farnesol, (<i>E,E</i>)-	Myrcene	Undecane
Fenchone, α -	Myrcene	
Fenylethyl acetate, 2-	Myrtenal	
Fenylethyl alcohol	Nerolidol, (<i>Z</i>)-	

ÖZET

Gül yağı ve koncreti Türkiye'nin önemli ve ekonomik değeri yüksek olan ürünleridir. Konkret'ten elde edilen absöü ise doğal parfüm hammaddelerinin başında gelmektedir. Ancak absöü yurdumuzda üretilmemektedir.

Bu araştırmada 1991 yılından bugüne 9 farklı gül yağının analiz sonuçları yanında, 7 ayrı gül koncretinden çeşitli metodlarla absöü elde etme denemelerinin sonuçları yer almaktadır. Absöü elde etme yöntemleri açıklanmış, verimler hesaplanmış, ürünlerin GC ve GC/MS analiz sonuçları verilmiştir.

Ayrıca taze materyal ve konkretten gerçek kokuyu veren bileşenlerin eldesi amacıyla headspace çalışmaları yapılmış, elde edilen ürünlerin GC ve GC/MS analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

ABSTRACT

Rose oil and rose concrete are important products of economic value for Turkey. Rose absolute produced from rose concrete is an important perfumery ingredient. However, this product is not produced in Turkey.

This study covers the results of processing and analysis of nine different rose oils and seven different rose concretes. Rose absolute production techniques have been investigated. Results concerning yield and GC, GC/MS analysis are given.

The results of headspace studies carried out on fresh roses and rose concrete are also presented.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı sürdürebilmem için her türlü imkanı sağlayan destek olan ve çalışmalarına yön veren danışmanım ve Tıbbi ve Aromatik Bitki ve İlaç Araştırma Merkezi (TBAM) Müdürü Prof.Dr.Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Değerli fikirleriyle çalışmama yardımcı olan Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyelerinden Doç.Dr.Neş'e KIRIMER'e,

Bütün çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve şahsi gayretleriyle bana maddi ve manevi destek gösteren başta Araş.Gör.Nurhayat ERMİN olmak üzere TBAM'daki tüm arkadaşlarıma,

Sonsuz maddi, manevi desteklerinden ve anlayışından dolayı eşim Adnan KÜRKÇÜOĞLU'na ve aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Türkiye florası uçucu yağ taşıyan bitkiler bakımından çok zengindir. Florada kayıtlı 10.000'e yakın türün 1/3'ünü aromatik bitkiler oluşturmaktadır (1). Ancak bu aromatik bitkilerin uçucu yağları ile ilgili araştırmalar son beş yılda yoğunluk kazanmıştır. Oysa bu bitkilerin doğadan toplanıp ihracı çok eski tarihlere kadar uzanmaktadır.

Günümüz ihracat değerleri incelendiğinde ilk sırayı, bu doğal zenginliğe karşın, hibrit bir kültür bitkisi olan *Rosa damascena* çiçeklerinden elde edilen gül yağı ve konkreti almaktadır. 1930'lu yıllardan beri yurdumuzda gül yağı endüstriyel olarak üretilmektedir. Türk gül yağının kalitesinin belirlenmesi amacıyla ilk araştırma 1984'te O.Anaç'ın yaptığı çalışmadır (2). Ancak kapsamlı ilk çalışma TBAM'de tarafımızdan gerçekleştirilmiş, 1988 yılında "Türk Gül Yağı'nın Üretimi ve Özelliklerinin Tesbiti" konulu yüksek lisans tezinde rapor edilmiştir (3). Daha sonra bu sonuçlar güncelleştirilerek uluslararası dergilerde ve kongrelerde duyurulmuştur (4-6).

Bu araştırmada, son dört yılın gül yağlarının GC ve GC/MS analiz sonuçları verilmektedir. Bu şekilde 1986 gül yağı ürünleriyle başlayan araştırmalarımız 1993 ürünleriyle sonuçlanmakta, tüm sonuçların karşılaştırılması mümkün olmaktadır.

Gül Konkreti ile yapılmış bu ilk detaylı çalışmada farklı firmaların 1990-1994 yılları ürünü konkretlerinden absöü eldesi amaçlanmıştır. Bunun için çeşitli ekstraksiyon, distilasyon ve headspace yöntemleri denenmiştir. Her bir yöntemin verim hesabı yapılmış, ürünlerin GC ve GC/MS analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bu şekilde incelenen yöntemlerin absöü kalitesine etkisi ortaya çıkarılmıştır.

Yurdumuzdaki endüstriyel tesislerde konkret üretilmekte ve ihraç edilmektedir. Ancak parfümeri hammaddesi olan absöü üretilmemektedir. Bu çalışma gül yağı üreticisi ve satıcısı olarak Bulgaristan'dan sonra ikinci sırada olan Türkiye'de absöünün üretimi ve kalitesinin belirlenmesi konusunda kapsamlı ilk araştırmadır.

2. KAYNAK TARAMASI

Bu bölümde üzerinde çalışılan *Rosa damascena* Mill. tartışılmış; Gül uçucu yağı, koncreti ve absölüsü ile ilgili kaynak taramaları özetlenmiştir.

2.1. Sistematik ve Sinonimleri

Rosa cinsleri bitkiler aleminin Spermatophyta (Tohumlu Bitkiler) bölümün Angiospermae (Kapalı Tohumlular) alt bölümünden Rosales sınıfı Rosaceae familyasının 35 cinsinden biridir. Dünya'da yaklaşık 1350 *Rosa* türü tanımlanmıştır (7). Türkiye Florasında *Rosa*'nın 24 türü kayıtlı bulunmaktadır (1).

- *Rosa sempervirens* L.,
- *R. phoenicia* Boiss., Syn: *R. arvensis* Huds var. *trojana* Boulenger
- *R. arvensis* Huds.,
- *R. pisiformis* (Christ) D. Sosn., Syn: *R. cinnamomea* L. var. *pisiformis* Christ.
- *R. beggeriana* Schrenk, Syn: *R. silverhjelmi* Schrenk
- *R. foetida* J. Herrm., Syn: *R. lutea* Miller, *R. eglanteria*, *R. bicolor* Jacq.
- *R. hemisphaeria* J. Herrm., Syn: *R. sulphurea* Aiton, Hort., *R. raphinii* Boiss. et Bal.
- *R. pimpinellifolia* L., Syn: *R. spinosissima* L., *R. myricantha* DC., *R. tschatyrdagii* Chrshan,
- *R. elymaitica* Boiss. et Hausskn., Syn: *R. albicans* Godet,
- *R. gallica* L., Syn: *R. provincialis* J. Herm., Diss de Rosa, *R. centifolia* L., *R. pumila* Jacq., *R. pygmaea* Bieb.,
- *R. villosa* L. subsp. *villosa*, Syn: *R. pomifera* J. Herrm.,
- *R. villosa* L. subsp. *mollis* (Sm) Keller et Gams., Syn: *R. mollis* Sm., *R. mollissima* Fries, Nov.,
- *R. hirtissima* Lanacz,
- *R. tomentosa* Smith, Syn: *R. cuspidata* Bieb., *R. scabriuscula* Sm.,

- *R. jundzillii* Besser, *Syn: R. marginata* Wallr., *R. jundzilliana* Besser.,
R. caucasica Regel, Tent. Ros. Man., *R. trachyphylla* Rau.,
- *R. micrantha* Sm., *Syn: R. floribunda* Stev.,
- *R. agrestis* Savi, *Syn: R. sepium* Thuill.
- *R. pulverulenta* Bieb., *Syn: R. glutinosa* Sm., *R. poteriifolia* Schott et Kotschy, *R. libanotica* Boiss.,
- *R. sicula* Tratt., *Syn: R. thuretii* (Burnat et Gremli) Burnat et Gremli,
- *R. horrida* Fischer, *Syn: R. ferrox* Bieb., *R. provincialis* Bieb., *R. turcica* Rouy,
- *R. iberica* Stev., *Syn: R. aucheri* Crepin, *R. anatolica* Crepin,
- *R. montana* Chaix subsp. *montana* (Lonacz.) Ö. Nilsson, *Syn: R. woronowii* Lonacz.,
- *R. canina* L. *Syn: R. collina* Jacq., *R. caucasia* Pallas, *R. corymbifera* Borkh.,
R. dumetorum Thuill., *R. klukii* Besser, *R. urbica* Leman , *R. lutetiana* Leman,
R. deseglisei Bor., *R. tomentella* Leman var. *acuta* (Crepin) Christ,
- *R. dumalis* Bechst. subsp. *boissieri* (Crepin) var. *boissieri*, *Syn: R. glauca* Vill.,
R. codiifolia Fries, *R. afzeliana* Fries, *R. boissieri* Crepin, *R. djimilensis* Boiss.,
R. macrocarpa Boiss., *R. coriifolia* Fries var. *boissieri* (Crepin) Christ,
- *R. dumalis* Bechst. subsp. *boissieri* (Crepin) var. *antalyensis* (Manden.),
Syn: R. antalyensis Manden,
- *R. heckeliana* Tratt. subsp. *vanheurckiana* (Crepin) Ö. Nilsson,
Syn: R. vanheurckiana Crepin, *R. coriifolia* Fries var. *vanheurckiana* (Crepin) Christ,
R. atropatana Sosn., *R. hakkariensis* Manden.,
- *R. heckeliana* Tratt. subsp. *orientalis* (Dupont) Meikle,
Syn: R. orientalis Dupont apud Seringe, *R. armena* Boiss., *R. villosa* L. subsp. *orientalis* Keller .

Türkiye florasında 24 *Rosa* türü kayıtlı (1) olmasına rağmen gül yağı eldesinde kullanılan tür, kültürü yapılan *Rosa damascena* Mill. dir. *R. damascena* vatanı belli olmayan bir türdür. Melez olduğu, yani *R. moschata* J.Herm ile *R. gallica* L. 'nın hibriti olduğu tahmin edilmektedir. Fakat bu türün çok eski dönemlerde *R. gallica* L. ile *R.phoenicia* Boiss. türlerinden oluşmuş bir melez olduğunun kayıtlarına da rastlanmaktadır (8).

2.2. Botanik Özellikleri ve Yayılışı

Rosa (Rosaceae) türleri kışın yapraklarını döken dikenli, beyaz, sarı, pembe veya kırmızı çiçekli ve çalı görünüşünde bir bitkidir (9). *Rosa* cinsi süs bitkisi olarak Kuzey yarımkürenin iklimi çok sert bölgeleri haricinde yaygın olarak yetişir. Güney yarımküreye girmemiştir (10). Türkiye'de bilinen başlıca türler:

Rosa alba L. beyaz gül adıyla bilinir. Türün kültür, varyete ve melezleri Türkiye'de yetiştirilmektedir (9, 11). Eskiden Bursa ve Isparta bölgesinde gül yağı elde etmek için yetiştirilirdi. Bugün tarımsal kültürü yapılmaktadır. Süs bitkisi olarak ekilir (9). Yapraklar az çok daire biçiminde, kenarları basit dişli, alt yüzü sık tüylüdür. Çiçekler büyük, beyaz renkli, katmerli ve kokulu olmasına karşılık hava değişikliklerine dayanıklıdır ve fazla bir bakım istememektedir (3, 12).

Rosa canina L. ; Asker gülü, İt gülü, Köpek gülü, Yabani gül. 1-5 m yükseklikte, dikenli, soluk pembe veya koyu pembe çiçekli bir çalıdır. Meyvaları taze veya kurutulmuş olarak yenir. Meyvalarına Askil, Civil, Gül burnu, Kuş burnu, İt burnu gibi adlar verilmektedir (9).

Rosa centifolia L. ; Has gül, Hokka gül, Katkatı gülü, Okka gülü, Sadberk gülü, Mayıs gülü, Van gülü adlarıyla bilinmektedir. Bu türün Kuzey Afrika ve Fransa 'da kültürü yapılmakta, gül yağından ziyade gül suyu distilasyonu amacıyla kullanılmaktadır.

Rosa damascena Miller. ; Isparta gülü, Şam gülü, Yağ gülü, Pembe yağ gülü, Sakız gülü adlarıyla da bilinen pembe renkli, yarım katmerli ve kuvvetli kokulu, çiçek açan, çok senelik dikenli bir bitkidir. Gövde silindirik biçimli, içi dolu, esmer renkli, çok dallı ve dallar sık dikenli. Yapraklar alternan dizilişli, saplı ve stipulalı, imparipennat, 5-7 foliolü. Folioller 3-4 cm uzunluğunda oval şekilli, basit dişli kenarlı ve alt yüzleri tüylü. Çiçekler bazen tek tek bulunurlarsa da ekseriya salgı tüyleri taşır. Kaliks korolladan daha uzun, çok parçalı. 5 sepalden ibaret. Korolla çok petalli, petaller oval şekilli, soluk pembe renkli, kaideleri beyaz lekeli, stamenler çok. Dişi organlar çanak şeklinde çukurlaşmış olan reseptakulumun içinde bulunur. Stilus uzunca, stigma baş şeklinde. Reseptakulum zamanla etlenerek kırmızımtırak bir renk alır. İçinde etrafi tüyler ile kaplı nukslar vardır (3, 12). Burdur ve Isparta bölgelerinde, gül yağı elde etmek için yetiştirilir. Aynı tür, gül yağı elde etmek için İnegöl'ün köylerinde Fındık gülü adı altında yetiştirilmekte iken bugün kültürü terkedilmiştir. Ansak eski kültür artıklarına bugün de rastlanmak mümkündür (9).

Rosa gallica L. ; Kırmızı gül. Kuzey Anadolu bölgesinde yabani olarak bulunur. Bunların çiçekleri yalın kat, koyu pembe renkli ve kuvvetli kokuludur.

R. moschata L. ; Misk gülü. Osmanlı döneminde Bursa'da yetiştirilip gül yağı elde edilirdi (9).

2.3. Tarihçesi

Gülün tarihi insanlık tarihi kadar eskidir. Eski Çin ve Sanskrit belgelerinde gül çiçeğinin hoş kokusundan bahsedilmiştir (5).

Gül yağı ve gül suyunun üretimiyle ilgili ilk bilgilere İbni Haldun'un eserlerinde rastlanmaktadır. İbni Haldun'a göre en iyi gül yağı distilasyonla elde edilmekteydi. Yağ altı suyu 8. ve 9. yüzyılda gül suyu olarak satılıyordu ve Hindistan ile Çin en büyük ithalatçılardandı (5, 13, 14).

Gül yağının ilk defa Hindistan'da elde edildiği ve bu yeni ürüne Hint Türk İmparatoru Cihangir Şah'a mal edilerek, "Attar-ı Cihangir" ismi verildiği birçok yayında kayıtlıdır (8).

Romalılar döneminde Anadolu'da gül çeşitleri yetiştirilmesine karşılık gül yağı bilinmiyordu. Dioscorides'de kayıtlı olan "Rosaceum Oleum" hakiki bir gül yağı olmayıp gül çiçeklerinin zeytin yağında bir süre bekletilmesiyle elde edilen gül kokulu bir maserattır (8).

Tam bir kayıt bulunmamakla birlikte gülyacağı üretimi muhtemelen İran'da başlamıştır (12, 15). 17. yüzyılda gülcülük İran'dan, Hindistan, Kuzey Afrika ve Türkiye'ye yayılmıştır. Katip Çelebi 17. yüzyıl başlarında Edirne civarında gül bahçelerinin varlığından, gülsuyu üretildiğinden bahseder (12). Evliya Çelebi'nin tesbitine göre 17. yüzyılın ortalarında İstanbul'da gülsuyu satan 300 dükkan bulunuyordu (5, 16).

17. yüzyılın sonlarında bir Türk tüccar gül ekimini, o dönemde Osmanlı İmparatorluğu'nun bir vilayeti olan Batı Rumeli bölgesinde başlatmıştır. Kızanlık, Eski Zağra ve Karlıova bölgelerini içine alan Batı Rumeli zamanla, gül ekimi yapılan ve gül yağı elde edilen dünyanın en önemli merkezi haline gelmiştir. 1859 yılında bu bölgenin 140 köyünde 2500 kadar gül yağı imbiği bulunuyordu. Bu bölgede gül yağı taze gül çiçeklerinden bakır imbiklerde, açık ateş üzerinde yapılan, çift damıtma ile elde ediliyor, köylüler tarafından elde edilen yağlar araçlar tarafından toplanıyor, Gelibolu, İzmir ve İstanbul limanlarından dış ülkelere sevk ediliyordu. Bölgede 1850 yıllarında elde edilen yıllık gül yağı miktarı 1500-1800 kg arasında değişmektedir (8).

18. yüzyılın başlarında Türklerin başlatmış olduğu gülcülükle 1750 yılında Bulgarlar en büyük gül yağı üreticisi haline gelmiştir (5, 17).

Anadolu'da çok eski tarihlerden beri gül çeşitleri yetiştirilmekte, gül suyunun koku verici olarak, ilaç ve bazı tatlıların hazırlanmasında geniş miktarda kullanılmakta olmasına karşılık, gül yağı elde etmek için yağ gülü (*Rosa damascena*) ekilmesi ve gül yağı üretimi 1877-78 Türk Rus savaşından sonra Anadolu'ya gelen Türk göçmenleri tarafından başlatılmıştır (8).

1880 yıllarından itibaren Osmanlı Padişahı 2. Abdülhamit devrinde İstanbul'un Anadolu yakasındaki Göksu deresi boyunca uzanan bazı çiftliklerde (Hekimbaşı çiftliği) Kızanlık bölgesinden gelen, gül yetiştirilmesi ve gül yağı elde edilmesinde deneyimli, göçmenlerin beraberinde getirdikleri gül fidanları ve bu kişilerin yardımlarıyla ve desteğiyle gül bahçeleri kurulmuştur. Bu bahçeler nedeniyle Göksu vadisi bir süre "Güller Vadisi" ismiyle tanınmıştır (5, 8).

Anadolu'da ilk gül suyu ve gül yağı 1885 yılında Bursa'da ve 1886 yılında da İstanbul'da Çavuşbaşı çiftliğinde elde edilmiştir (8, 18).

Gül yetiştiriciliğini teşvik etmek için Melhame Selim Paşa'nın desteğiyle 1899 yılında Ziraat Bakanlığı tarafından Diyarbakır, Suriye, Trabzon, Adana, Kastamonu, Edirne, Aydın, Bursa, Konya, Ankara, Çatalca, Biga ve İstanbul vilayetlerindeki çiftliklere 100.000 gül fidanı dağıtılmıştır. Köylülerin elinde yeterli miktarda gül yağı imbiğinin bulunmaması bu girişimin başarısızlıkla sonuçlanmasına neden olmuştur. Gülcülüğü teşvik için Devlet desteği bu tarihten sonra da devam etmiştir (8).

Isparta ve Burdur bölgelerinde gülcülük 1880 yıllarında Kızanlık bölgesinden getirilen gül fidanları ile başlamıştır. Bu bölge kısa bir sürede Anadolu'nun gülcülük merkezi haline gelmiş ve I. Dünya savaşından hemen önce bölgede elde edilen gül yağı miktarı 800 kiloya kadar yükselmiştir.

Türk-Yunan savaşı (1919-1922) sırasında meydana gelen göçler, gül bahçelerinin bakımsız kalması, rakip ülkeden bazı kişilerin bölgeden gül yağı alıp başka maddelerle karıştırdıktan sonra, bu yağları "Türk Gül Yağı" ismiyle dış pazarlara sürmeleri ve bu nedenle de fiyatların düşmesi gibi sebepler, bu dönemde bölgede elde edilen gül yağı miktarında büyük düşüşler meydana getirmiştir (8).

Günümüzde gül yağı ve gül suyu üretimi sadece Isparta, Burdur yöresinde yapılmaktadır. Buna göre Türkiye'de gül yağı üretiminin yerini 1934'te Isparta'da fabrika kurulmasıyla modern endüstriyel üretim almıştır. Bugün pek çok küçük tesis yanında 6 ana kuruluş modern tesislerde sadece gül yağı ve gül suyu üretimi yapmaktadır.

2.4. Kullanım Yerleri

Doğal parfüm hammaddeleri içinde en önemli yeri gül yağı, gül konkreti ve gül absolü almaktadır. Bu ürünlerin kokularının yayılma güçleri çok fazladır. Bu nedenle, bir çok parfümün ana maddesini oluştururlar ve diğer koku verici maddeler ile kolaylıkla karışırlar (19, 20).

Gül yağı koku verici ve fiksator olarak kozmetoloji ve parfümeride kullanım alanı bulmaktadır (12, 21).

Likör, şekerlilik, sakız ve pudinglerde (maksimum kullanım miktarı %0.002), diş macunlarında, sabun ve deterjanlarda koku verici, meyva esanslarında katkı maddesi olarak, ayrıca tütüne koku ve lezzet kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır (20, 21, 22).

Antiseptik etkisinden dolayı pomatların terkbine de girmektedir (12).

Ayrıca gül suyu ve gül petalleri de kullanım alanları bulmaktadır. Halk arasında gül suyu, antiseptik etkisinden dolayı diş ağrılarında, gözdeki iltihaplanmalarda, ekzema tedavisinde, bağırsak bozukluklarında laksatif olarak kullanılmaktadır (12, 23, 24).

Gül suyu, parfümeri sanayinde gül kremi ve traş losyonu üretiminde, tatlılarda, şekerlemelerde, şuruplarda, ayrıca alkolsüz oluşu nedeniyle dini törenlerde kullanılmaktadır (10, 23, 25).

2.5. Katıştırma

Osmanlı İmparatorluğu döneminde gül yağı, İspirmecet, Azakeğeri esansı ve bilhassa İdris yağı ile karıştırılıyordu. Katıştırma genellikle aracı tüccarlar tarafından yapılıyor ve gül yağına karşı olan ilginin azalmasına neden oluyordu. Bu durumu önlemek için bazı yaptırımlar getirilmiş ve hatta 1840 yılında gülyağına yabancı madde katanlara ölüm cezası verilmesini öngören bir ferman da yayınlanmıştır (8).

Katıştırma işlemi özellikle ucuz fiyatlı diğer esansların ilavesi, alkol, düşük özgül ağırlıklı sıvı petrol ürünleri ve diğer uçucu yağlardan elde edilen terpenik maddelerin ilavesi ile yapılmaktadır.

İdris yağı (*Oleum Andropogonis* = *O. Geranii Rosae* = *O. Palmae Rosae*) Hindistan ve Doğu Hint adalarında yetiştirilen Graminae familyasına dahil İdris otu (*Cymbopogon martini* (Roxb.) Wats.) toprak üstü kısımlarından, su buharı distilasyonu ile elde edilen bir uçucu yağdır. Mısır üzerinden Hicaz'a gönderilir ve buradan da Türk

hacılar aracılığıyla İstanbul ve İzmir pazarlarına getirilirdi. İdris yağı kokulu madde olarak, gül yağı gibi bilhassa geraniol (%75-95) taşıdığı için, bu yağ ile yapılan katıştırmanın saptanması kolay olmamaktadır (8, 13).

Pelargonium türlerinden (Geraniaceae) özellikle *P. odoratissimum* L. ve *P. roseum* Willd. yapraklarından su buharı distilasyonu ile elde edilen uçucu yağdır. Geraniol, sitronellol ve az miktarda da feniletıl alkol taşımaktadır. "Geranium rozet esansı" adı altında gül yağı yerine kullanılmaktadır. *Pelargonium*'lar Akdeniz bölgesi bitkileridir. Fransa, İspanya, Cezayir'de kültürü yapılmaktadır. (15).

Gül yağı, doğal kaynaklı geraniol ve sitronellol ile de karıştırılır. Bu maddeler genelde yağın fiziksel sabitlerini değiştirmezler. Karıştırılacakları yağın değerlerine sahip özgül ağırlıkta ve kırılma indisinde hazırlanabilirler. Bu durumda katıştırmanın bilirlenmesi çok zordur (19).

2.6. Gül ve Gül Ürünlerinin İhracatı

Ülkemizde her yıl yaklaşık 7000 ton gül çiçeğinden 1600 kg gül yağı ve 2400 kg gül koncreti üretilmektedir. 3500-4000 kg gül çiçeğinden 1 kg gül yağı, 400 kg gül çiçeğinden de 1 kg gül koncreti elde edilmektedir.

1993 yılında 5.2 ton gül yağı ve gül koncreti ihraç edilerek 5.2 milyon dolar gelir sağlanmıştır. Türk gül yağının kilosu yaklaşık 2000 dolar, gül koncretinin kilosuydu 275 dolar'dır. Gül yağı ve koncretinin bugünkü fiyatları 2250 dolar/kg ve 400 dolar/kg dır (26).

2.7. Uçucu Yağların Tanım ve Özellikleri

Bitkilerden veya bitkisel droglardan genellikle su veya buhar distilasyonu yöntemleri ile elde edilen, oda sıcaklığında sıvı halde olan, kendilerine has koku, renk, tad ve görünüşe sahip uçucu karışımlara "uçucu yağ", "eterik yağ" veya "esans" gibi adlar verilir.

Uçucu yağların çoğu sudan hafiftir ve suyla karışmadıklarından suyun üstünde toplanırlar. Ancak bileşimindeki oksijenli bileşiklerin bir kısmı suda çözünür. Bu özellikliklerine dayanılarak aromatik sular hazırlanabilmektedir.

Uçucu yağlar, bitkilerin başta çiçek ve yaprakları olmak üzere herhangi bir organında (herba, kabuk, kök, odun, meyva, yaprak, tohum vs.) bulunabilirler. Bazen

bitkinin bütün dokularında, bazen de sadece özel organ ve dokularda meydana gelirler.. Çoğu kez, bitkinin bağlı bulunduğu familyaya göre salgı sistemleri olan salgı tüyleri, salgı cepleri, salgı kanalları ya da salgı hücrelerinde ya doğrudan protoplazma tarafından, ya hücre duvarındaki reçinemi tabakanın dekompozisyonu ile ya da glikozitlerin hidrolizi ile oluşurlar. Fakat gül çiçeklerinde uçucu yağ petallerin parenkima hücrelerinde dağılmış olarak bulunur.

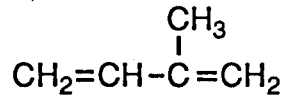
Bitkide herhangi bir biyolojik olaya katılmayan uçucu yağların hangi amaçla salgılandığı tam olarak bilinmemekle birlikte yaralanmalara karşı oluşan reçineye karşı çözücü görevi gördüğü, genellikle uçucu yağ taşıyan bitkilerin sıcak iklimlerde fazla sayıda yetişmesi nedeniyle bitkinin uçucu yağı üzerindeki havayı bağlayarak fazla su kaybını önlemek amacıyla salgılandığı da düşünülmektedir. Ayrıca yaydıkları koku ile çiçekleri böceklere karşı çekici hale getirip tozlaşmaya yardımcı oldukları ve uçucu yağ taşıyan bitkilerin genellikle hayvanlar tarafından yenmediği de düşünülürse, uçucu yağların bitkiyi çeşitli doğal dış etkenlerden koruduğu ileri sürülebilir.

Çoğu sudan hafif olan ve su ile karışmayan uçucu yağlar, kokularının suya geçmesine yetecek oranda suda, bunun yanında petrol eteri, benzen, eter, hekzan ve etanol gibi organik çözücülerde ise belirli oranlarda çözünürler. Uçucu yağın belli derecedeki etanolde çözünürlük oranı saflık kontrolünde yardımcı olur. Kırılma indisleri yüksek olup, optikçe aktiftirler. Ayrıca kırılma indisi ve polarize ışığı çevirme derecesindeki farklılıklar uçucu yağın saflığın bozulmuş olduğunu gösterir. Uçucu yağlar çok sayıda bileşiğin karışımından oluşmuşlardır. Bu nedenle kimyasal kompozisyonları oldukça karmaşıktır. Kimyasal bileşimleri, biyosentetik orijinleri temel alınarak hidrokarbonlar ve bunların oksijenli türevleri olmak üzere iki geniş gruba ayrılabilir.

Uçucu yağın terkinde önemli bir yer tutan oksijenli türevler (aromatik bileşikler) yağa özgü koku ve tatdan sorumludurlar. Bu bileşiklerin alkolde tamamen, suda ise kısmen çözüldüğü bilinmektedir. Uçucu yağların bileşiminde ayırıcı fenoller, oksitler ve esterler de yer alır.

Uçucu yağların çoğunda bol miktarda terpenik hidrokarbon bulunmaktadır. Terpenler, yapıları izopren birimlerine bölünebilen doğal ürünler olarak tanımlanmaktadır. İzopren birimleri mevalonik asit aracılığı ile asetattan oluşan , iki adet doymamış bağ içeren 5 karbonlu dallanmış zincirlerdir.

Terpenler $(C_5H_8)_n$ genel formülüne uyan hidrokarbonlardır ve 2 izopren molekülünün kondensasyonu ile meydana gelirler.



izopren

İzopren "hemiterpen" adını alır. 2 izopren molekülünden oluşan 10 karbonlu terpenler "Monoterpen" (C₁₀H₁₆), 3 izopren molekülünden oluşan 15 karbonlu terpenler "Seskiterpen" (C₁₅H₂₄). 4 izopren molekülünden oluşan 20 karbonlu terpenler "Diterpen" (C₂₀H₃₂) olarak adlandırılır. 25 karbonlular "Seskiterpen" (C₂₅H₄₀), 30 karbonlular "triterpen" (C₃₀H₄₈) adını alır. Çok sayıda izopren molekülünün kondensasyonu ile meydana gelen terpenler ise "Politerpen" olarak adlandırılır. Uçucu yağların çoğunda monoterpen yapısında olan maddeler ve bazı seskiterpenler yer alır.

Terpenlerin oksitlenmesiyle oluşan oksijenli türevler yağa özgü tat, koku ve terapötik özelliği veren bileşiklerdir. Uçucu yağların bileşiminde alkol, keton, ester, aldehit, oksit, eter ve bunlara benzer yapıdaki maddelere rastlanabilir.

Asitler	:	Benzoik asit, sinnamik asit, asetik asit
Alkoller	:	Benzil alkol, sinnamik alkol, sitronellol
Aldehitler	:	Benzaldehit, sitral, sinnamik aldehit
Ketonlar	:	Karvon, kafur, pulegon
Esterler	:	Benzil benzoat, bornil asetat, geranil asetat
Fenoller	:	Timol, karvakrol, kavikol
Fenol esterleri	:	Anetol, öjenol, safrol
Diğer bileşikler	:	İndol, kumarin

Bu doğal maddeler bugün çok kullanılan sentetik esansların esas maddelerini de teşkil ederler.

2.7.1. Monoterpenler

Monoterpenler, iki izopren ünitesinin bağlanmasından oluşan 10 karbonlu bileşiklerdir. Monoterpenler bitkiler aleminde, omurgalı hayvanlarda, böceklerde, deniz organizmalarında ve alglerde yaygın olarak bulunmuştur. Çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Parfüm ve gıda maddelerine koku verici olarak kullanılır. Bazı monoterpenler antifungal, antibakteriyal ve antikanser etkilidir.

2.7.1.1. Monoterpenlerin Sınıflandırılmaları

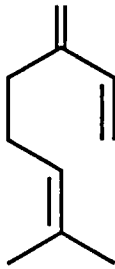
1. Asiklik monoterpenler: Düz zincir halindedir. 3 çift bağ taşırlar.
2. Monosiklik monoterpenler: Bir halka ve 2 çift bağ taşırlar.
3. Bisiklik monoterpenler: İki halka ve 1 çift bağ taşırlar.
4. Trisiklik monoterpenler: Üç halka taşırlar ve çift bağları yoktur.

1. Asiklik Monoterpenler:

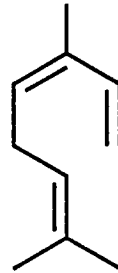
2,6- dimetiloktan iskeleti taşırlar ve üç çift bağa sahiptirler. Asimetrik karbon atomları nedeniyle optikçe aktiftirler.

Asiklik monoterpenler kendi içlerinde gruplara ayrılabilir.

1.1. Hidrokarbonlar: Mirsen ve osimen

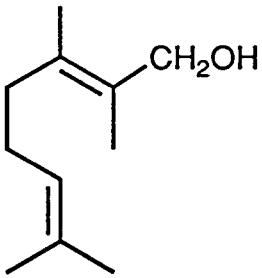


Mirsen

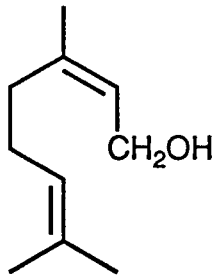


Osimen

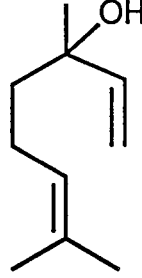
1.2. Alkoller: Geraniol, nerol, linalol, mirsenol, lavandulol, sitronellol.



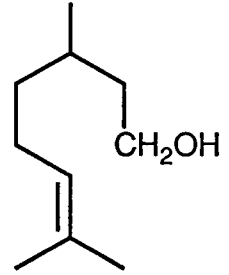
Geraniol



Nerol

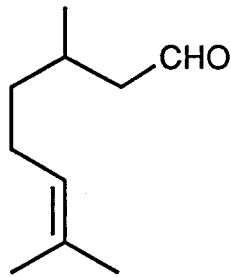


Linalol

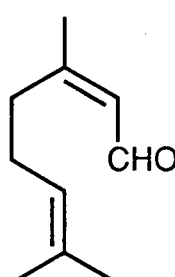


Sitronellol

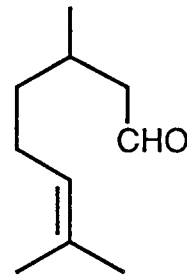
1.3. Aldehitler ve asetaller: Geranial(Sitral A), neral(sitral B), sitronellal, sitral dimetil asetal.



Geranial

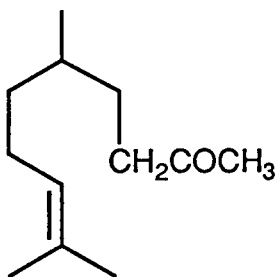


Neral

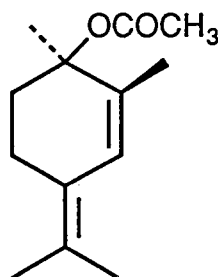


Sitronellal

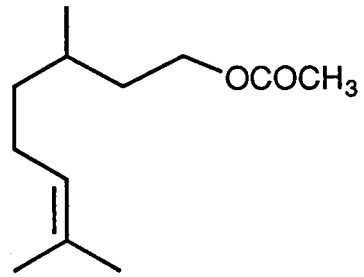
1.4. Asitler ve esterler: Sitronellil asetat, linalil asetat, geranil asetat, neril asetat, cis- geranik asit, sitronellik asit.



Sitronellil asetat

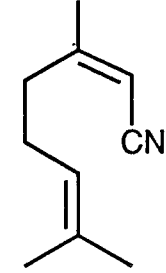


Linalil asetat

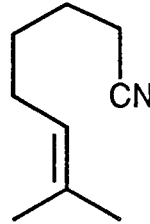


Geranil asetat

1.5. Diğer yapılar: Geranonitril(*cis*- geranik asit nitril), sitronellil nitril.



Geranonitril



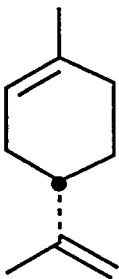
Sitronellil nitril

2. Monosiklik Monoterpenler:

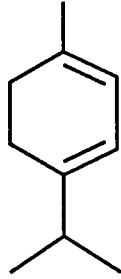
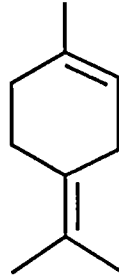
Çoğunlukla *p*-mentan iskeleti taşırlar. Bir halka ve 2 çift bağ taşıyan bu gruba örnek olarak limonen, terpinolen, mentol, fellandren verilebilir. Bu sınıftaki en önemli ticari hidrokarbon limonendir. D- limonen özellikle portakal, greyfurt ve limon yağlarında bulunur, portakal yağı %90'ın üzerinde D-limonen içerir, L-limonen miktarı ise daha azdır. Rasemik karışım uçucu yağlarda da bulunur ve terebentinden elde edilebilir. Monosiklik terpen hidrokarbonlar çözücü olarak da kullanılabilir.

Monosiklik monoterpenleri de kendi içlerinde gruplara ayırabiliriz;

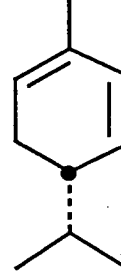
2.1. Hidrokarbonlar: Limonen, α -terpinen, β -terpinen, γ -terpinen, terpinolen, α -fellandren, β -fellandren.



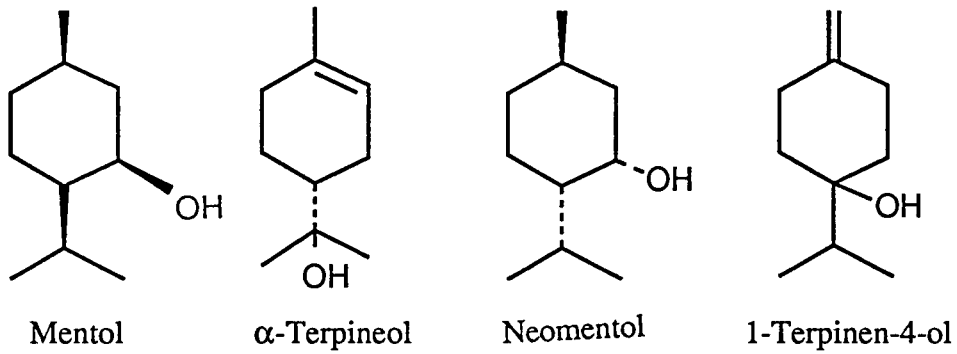
Limonen

 α -Terpinen

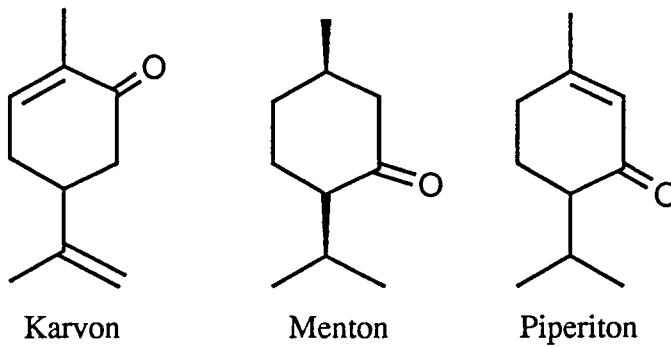
Terpinolen

 α -Fellandren

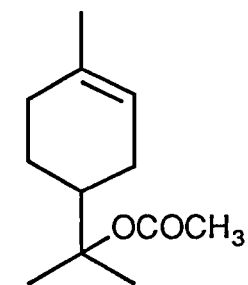
2.2. Alkoller: Mentol, α -terpineol, (+)-neomentol, (+)-izomentol, (+)-neoizomentol, 1-terpinen-4-ol.



2.3. Ketonlar: Karvon, menton, piperiton.

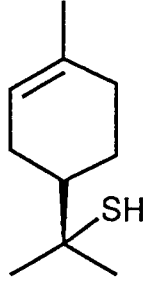


2.4. Esterler: Metil asetat, *p*-mentan-8-il asetat, α -terpinil asetat.



α -Terpinil asetat

2.5. Diğerleri: 1-p-menten-8-tiol.

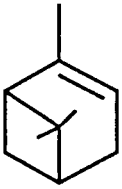


1-p-menten-8-tiol

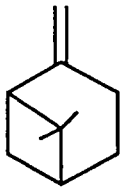
3. Bisiklik monotерpenler;

Sabinon, karon, pinan yada kamfan iskeletinden türemişlerdir. 1 çift bağ taşırlar, 2 halkaya sahiptirler.

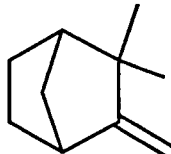
3.1. Hidrokarbonlar: α -pinen, β -pinen, kamfen, δ_3 -karen



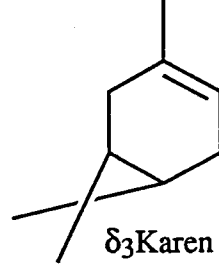
α -pinen



β -pinen

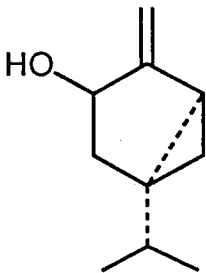


Kamfen

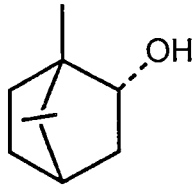


δ_3 Karen

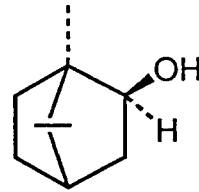
3.2. Alkoller: Sabinol, (-)-borneol, (+)-izoborneol.



Sabinol

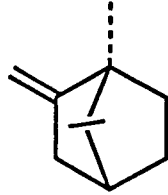


Borneol

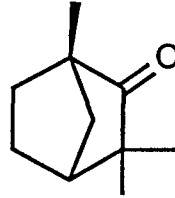


İzoborneol

3.3. Aldehitler: Kafur, (+)-fenkon

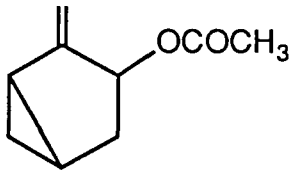


Kafur

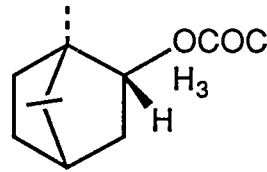


Fenkon

3.4. Esterler: Sabinil asetat, (-)-bornil asetat.



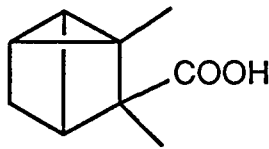
Sabinil asetat



Bornil asetat

4. Trisiklik Monoterpenler;

Doğal Trisiklik Monoterpenlere sadece teresantalik asit yapısında rastlanır.



Teresantalik asit

2.7.1.2. Monoterpenlerin Biyosentezi:

Terpenlerin biyosentezi asetil-CoA ile başlar. İki molekül asetil-CoA birleşerek asetoasetil-CoA' yı meydana getirir. Üçüncü bir asetil-CoA' nın katılımıyla dallanmış zincir şeklinde C₆ bileşiği oluşur. Bu bileşikten meydana gelen maddelerden biri

terpenoit biyosentezinin ana bileşeni mevalonik asittir. Mevalonik asit önce fosfatı sonra pirofosfatı yoluyla ve dekarboksilasyona uğramasıyla, 5 karbonlu Δ^3 -izopentenilpirofosfat'ı (IPP) oluşturur. Bu maddenin, diğer bir beş karbonlu bileşik olan 3,3,-dimetilallilpirofosfat'a, denge kontrollü bir reaksiyonla kısmen dönüşmesi sonucu oluşan bu iki bileşik terpenoit biyosentezinin ana maddeleridir. Bu 5 karbonlu izopren ünitelerinin birleşme sayısına göre hemi-, mono-, seski-, sester-, di-, tri-, ... politerpenoitler meydana gelir (Şekil.2.1.).

Çoğu hallerde iki 5 karbonlu başlangıç maddesi 3,3-dimetilallil-pirofosfat'ın pirofosfat grubu taşıyan baş kısmı, Δ^3 -izopentenilpirofosfat'ın kuyruk kısmıyla birleşir buna "Baş-Kuyruk Birleşmesi" denir. Meydana gelen on karbonlu bileşik, geranil-pirofosfat, monoterpenlerin genel bir prekürsoru olması yanında, yeni bir Δ^3 -izopentenilpirofosfat ile bağlanarak C_{15} bileşiği olan farnesil-pirofosfat'a dönüşebilir. Bu madde, benzer tarzda, seskiterpenlerin sentezi için başlangıç maddesidir. Farnesil-pirofosfat yeni bir 5 karbonlu ünite ilavesiyle diterpenlerin biyosentezinde başlangıç maddesi olan 20 karbonlu geranil-geranil pirofosfat'a dönüşür.

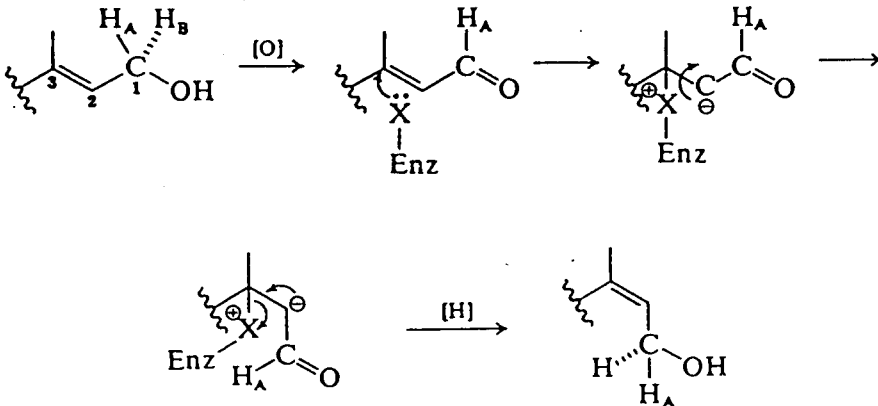
Ayrıca iki farnesil pirofosfat veya iki geranil pirofosfat "baş-baş birleşmesi" yaparak triterpenoit ve tetraterpenoitlerin oluşumuna yol açabilir.

Geranil pirofosfat monoterpenler için ana maddedir. Geranil pirofosfatın, fosforunu kaybetmesiyle (pirofosfatın eliminasyonu) 2,6-dimetiloktan iskeletini taşıyan ve üç çift bağı olan asiklik monoterpenler meydana gelir (örnek, mirsen, osimen gibi). Bunların alkollerini olan geraniol, nerol, sitronellol ve esterleri parfümeride yaygın olarak kullanılır.

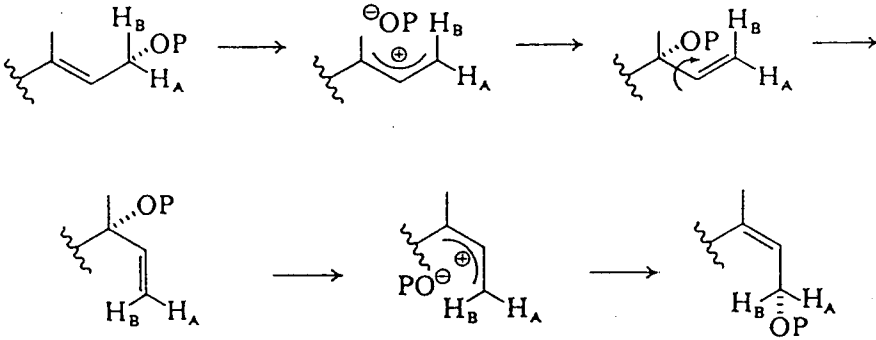
Trans-geranil pirofosfat, *cis*-geranil pirofosfat=neril pirofosfat'a dönüşerek siklik monoterpenlerin biyosentezinde ana bileşen rolünü oynar.

Bu dönüşüm iki mekanizma ile gerçekleşir,

1.Aldehitten redoks reaksiyonu ile; $C^{2,3}$ bağı etrafında reversible Michael katılımı (Mekanizma 1) ile gerçekleşir.



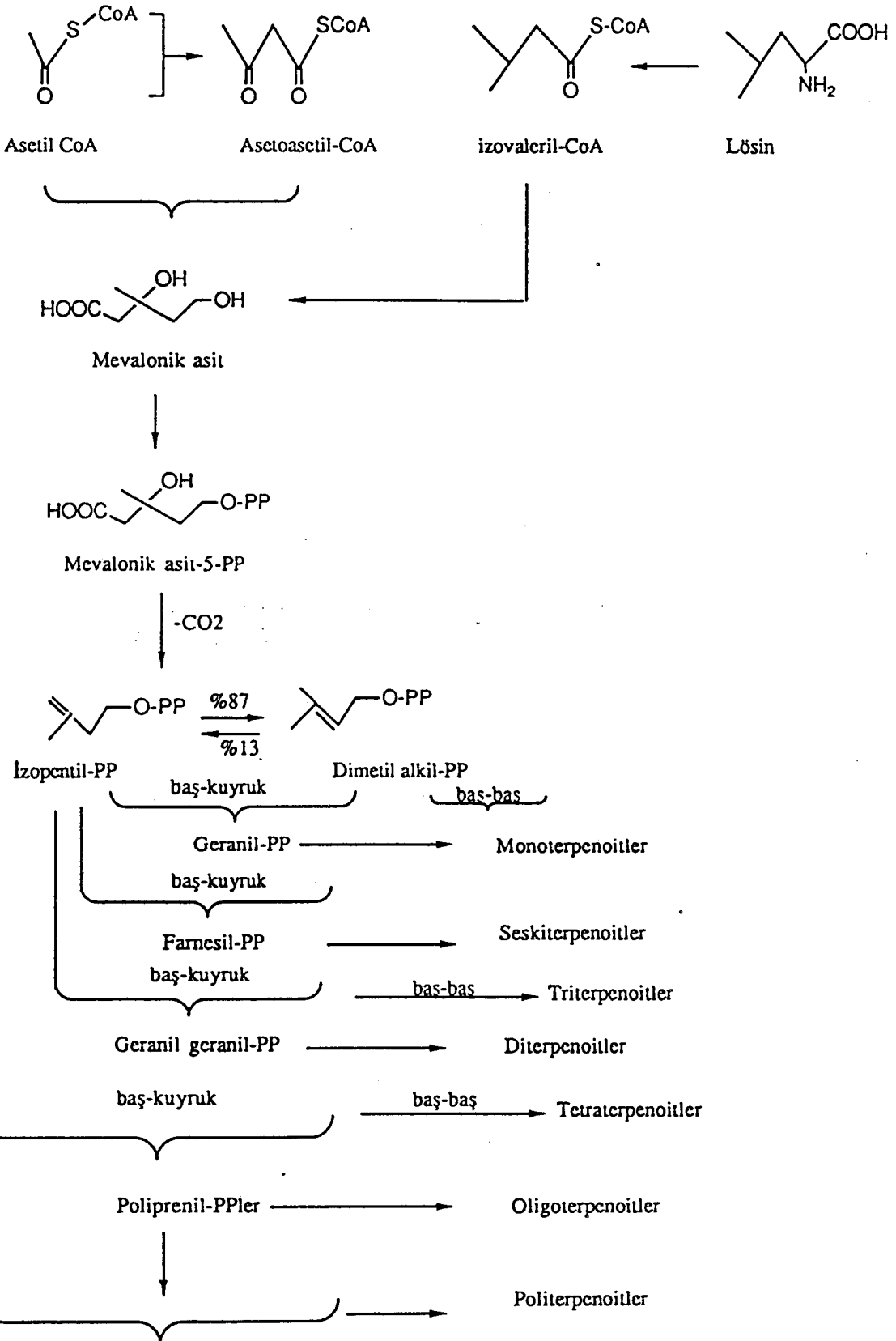
2. C^{2,3} bağı çevresinde dönüşümle; neril pirofosfat, C^{2,3} bağı çevresinde dönüşüme uğramasıyla gerçekleşir (Mekanizma 2). Bu dönüşümde linalil pirofosfat ara üründür. Aynı mekanizmalar *trans-trans*-farnesol'ün *cis-trans*-farnesol'e dönüşümünde de bulunmaktadır.



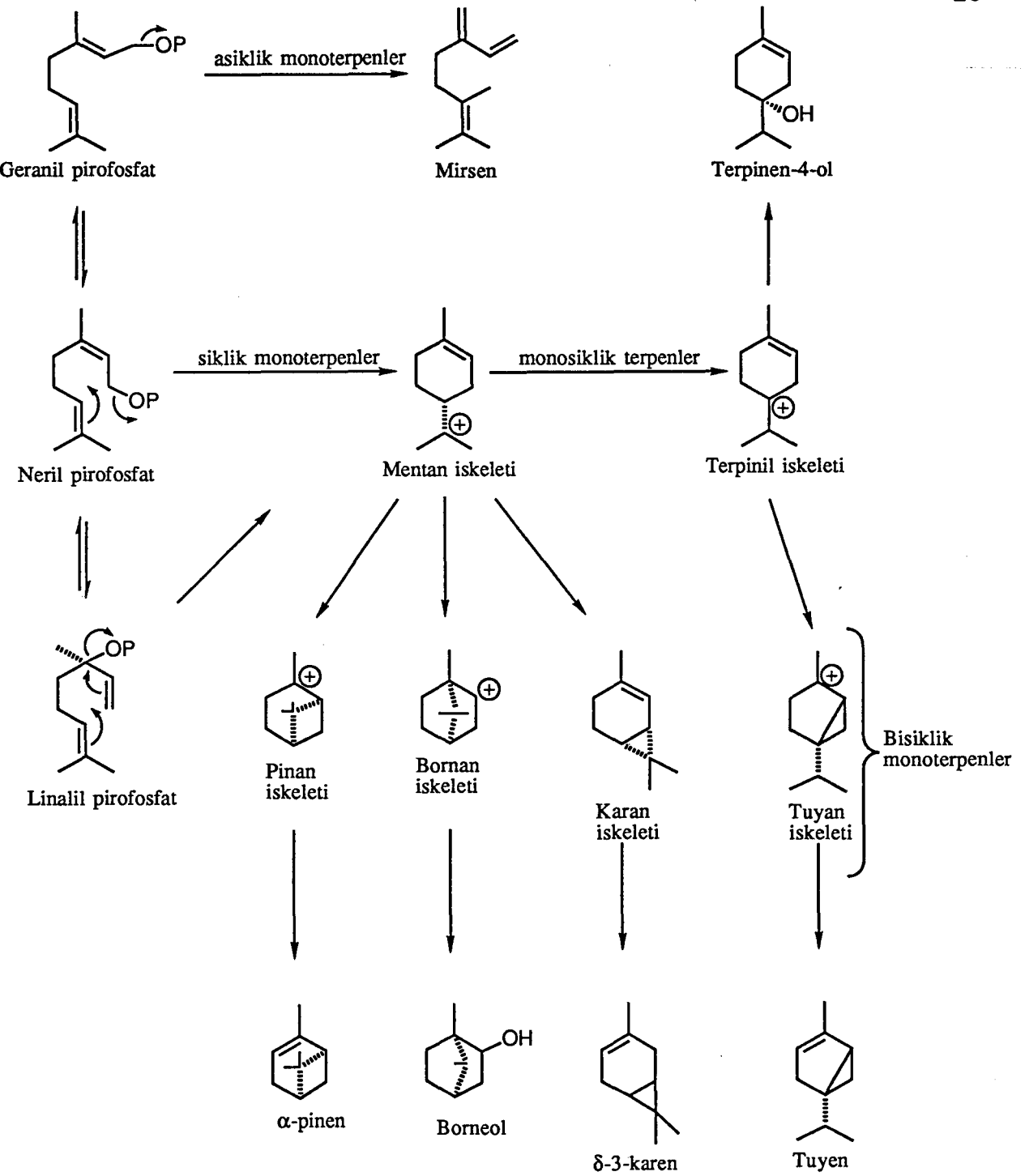
Mekanizma 2

Neril pirofosfat ve linalil pirofosfat'tan pirofosfat'ın eliminasyonu, mentan ve terpinil iskeletlerini meydana getirir.

Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi mentan ve terpinil iskeletleri arasında ki fark sadece pozitif yükün farklı karbonlarda olmasıdır. Pozitif yükün 6. C olduğu terpinil iskeletinden monosiklik terpenler (örnek; terpinen-4-ol) ve tuyan iskeleti taşıyan bisiklik terpenler (örnek; Tuyen) meydana gelir. Mentan iskeleti, pozitif yükü 7. C'da taşımaktadır. C^{2,7} bağıyla pinan iskeletini (örnek; α -pinen), C^{3,7} bağıyla borman iskeletini (örnek, borneol), C^{1,7} bağıyla karan iskeleti (örnek; Δ^3 -karen) verir (27-36).



Şekil 2.1. Terpenoitlerin Biyosentezi



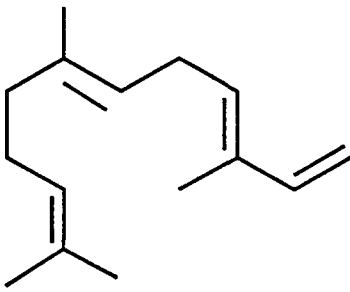
Şekil 2.2. Monoterpenlerin Biyosentezi

2.7.2. Seskiterpenler

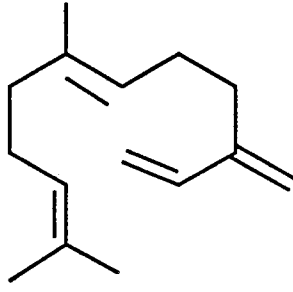
Seskiterpenler iskelet yapılarına göre başlıca 6 sınıfa ayrılırlar (28, 33).

1. Asiklik Seskiterpenler

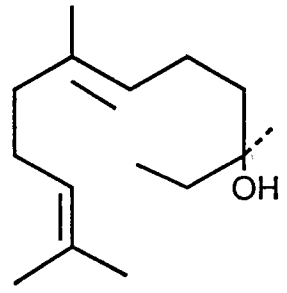
Dipterocarpus türlerinin rezininden bulunan farnesan, papatya uçucu yağında bulunan β -farnesen, elma ve armut gibi meyvelerde bulunan α -farnesen, Peru Balsamı ve turuncgil çiçeklerinde bulunan nerolidol başlıca örneklerdir.



α -Farnesen



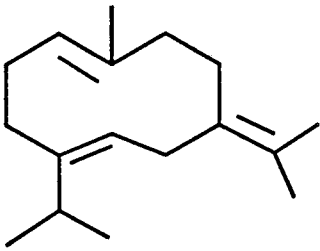
β -Farnesen



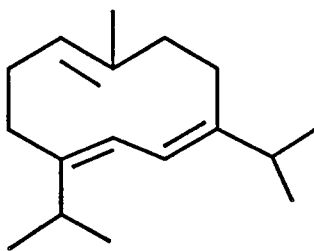
Nerolidol

2. Monosiklik Seskiterpenler

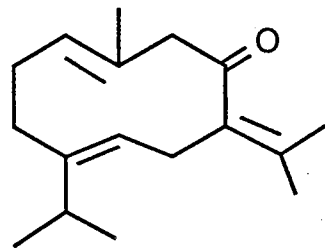
Eunicea mammosa da bulunan germakren A, *Citrus junos* kabuk yağında bulunan germakren B, *Kadsura japonica* kuru meyvalarında bulunan germakren C, *Geranium macrorhizum* ve *Rhododendron adamsii* den elde edilen yağlarda bulunan germakron, *Aristolochia reticulata* ve *A. serpentaria* bulunan aristolakton bu gruba dahildir.



Germakren B



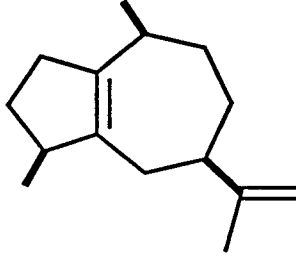
Germakren C



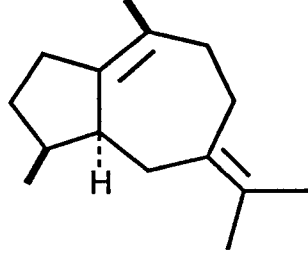
Germakron

3. Bisiklik Seskiterpenler

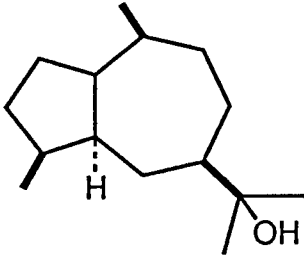
Bulnesia sarmienti odun yağında ve *Pogostemon patchouli* nin paçuli yağında bulunan α -guayen, β -bulnesen, α -bulnesen, bulnesol, *Curcuma zedoaria* da bulunan curcumenol başlıca örneklerdir.



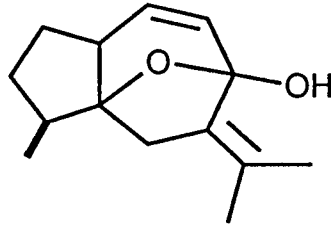
α -Guayen



β -Bulnesen



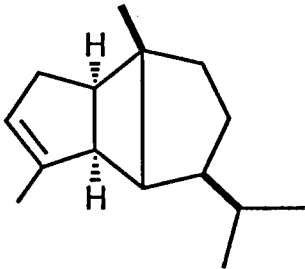
Bulnesol



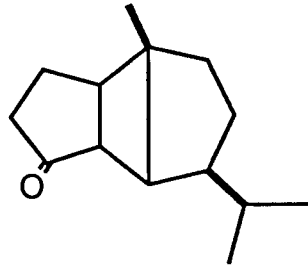
Kurkumenol

4. Trisiklik Seskiterpenler

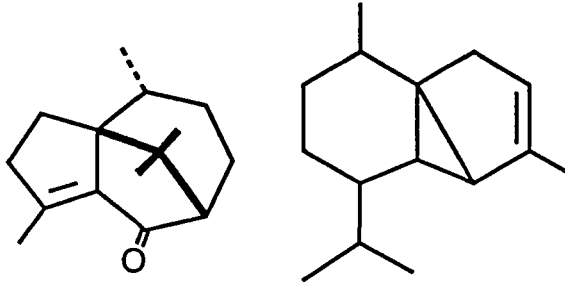
Geranium bourbon uçucu yağında bulunan α -burbonen, β -burbonen, norburbonon, *Cyperus scariosus*, *C. rotundus* ve *C. articulatus* da bulunan izopaçülenon, *Eupatorium serotinum* da bulunan α -kubeben, β -kubeben bu gruba örnektir.



α -Burbonen



Norburbonan

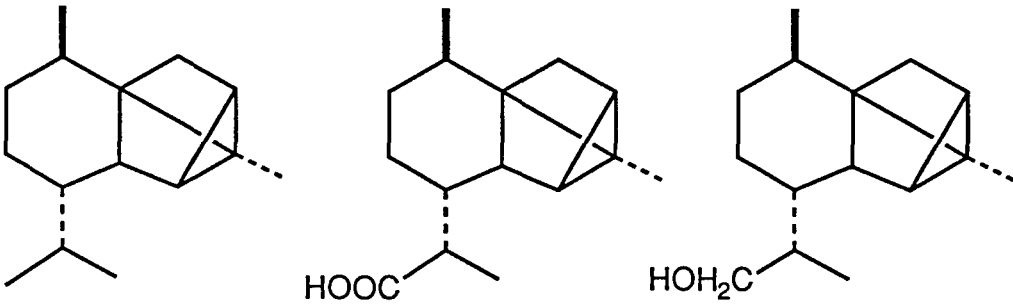


izopaçulenon

 α -Kubeben

5. Tetrasiklik Seskiterpenler

Helminthosporium sativum yağında bulunan sativen, siklosativen, kopakamfenik asit: *Vetiver zizanoides* uçucu yağında bulunan siklokopakamfenol, epi-siklokopakamfenol başlıca örneklerdir.



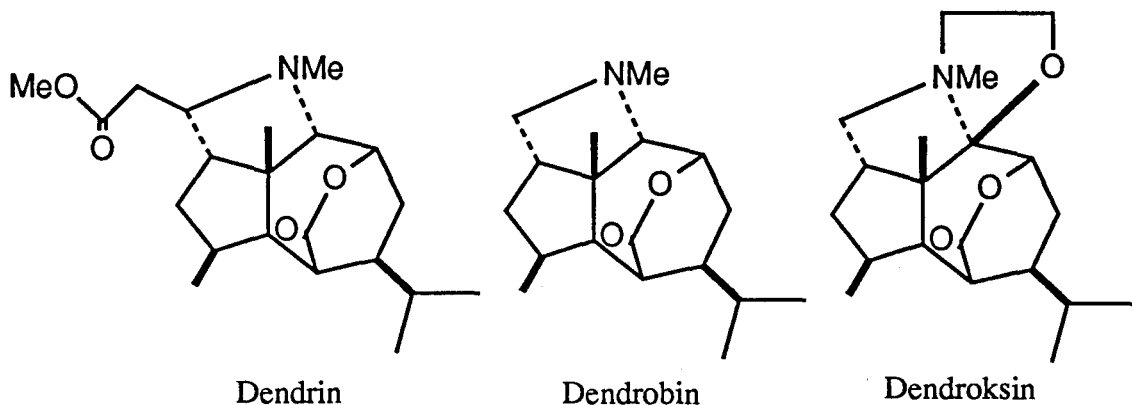
Siklosativen

Kopakamfenik asit

Siklokopakamfenol

6. N-heterosiklik Seskiterpenler

Dendrobium nobile (Orchidaceae) bitkisinin minör alkaloidleri dendrin, dendrobin, dendroksin bu gruba örnek olarak verilebilir.



2.7.2.1. Seskiterpenlerin Biyosentezi:

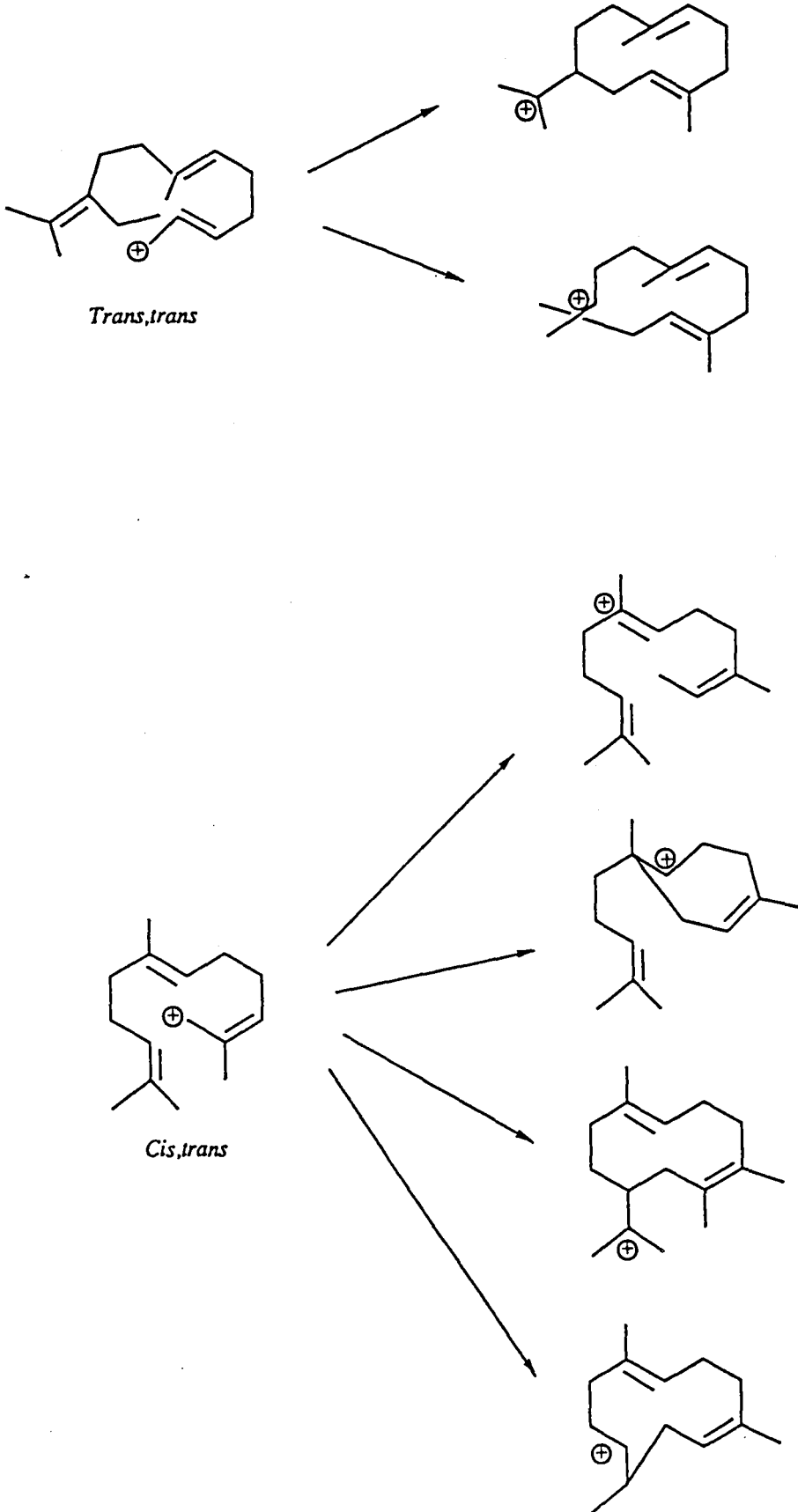
Seskiterpenler, üç izopren molekülünden oluşan 15 karbonlu bileşiklerdir. Çoğunlukla uçucu yağların yüksek kaynama noktalı fraksiyonlarında bulunurlar.

Δ^3 izopentenilpirofosfat ile 3,3-dimetilallilpropilfosfat'ın kondensasyonu geranil pirofosfat'ı meydana getirir. Buna bir molekül Δ^3 izopentenilpirofosfat ilavesi ile 15 karbonlu seskiterpen molekülü olan 2E,6E-farnesilpirofosfat oluşur. Bu iki basamak da farnesilpirofosfat sentetaz ile katalizlenir.

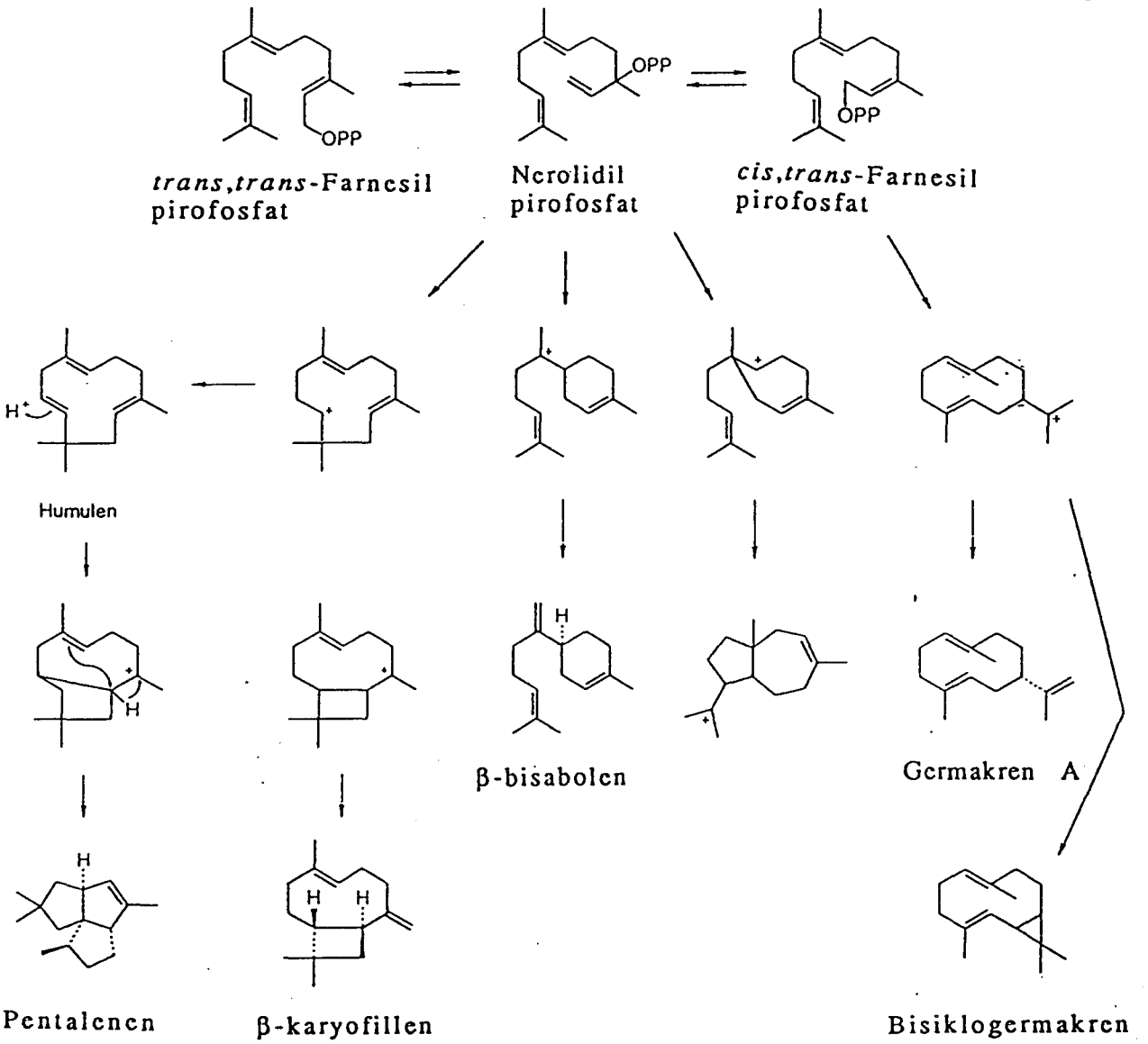
Siklik seskiterpenlerin biyosentezi; nerolidilpirofosfat ve farnesilpirofosfatın siklizasyonu üzerinden katyonik ara ürünlerle hipotetik olarak açıklanmıştır (Şekil.2.3). Pirofosfatın solvalizi ile oluşan katyonik merkezin bu gruba allilik olmayan çifte bağlar üzerine atağını takiben oluşan siklizasyon, rearanjman, deprotonasyon gibi reaksiyonlar bu grup için karakteristik pekçok maddenin oluşumuna neden olur. Şekil 2.4'de bazı siklik seskiterpenlerin katyonik merkezlerinin oluşumu verilmiştir.

Pirofosfat grubunun katılımı olmaksızın gerçekleşen siklizasyon ile oluşan seskiterpenler de bulunmaktadır. Bunlar bazı diterpen ve triterpenlerin *gem*-dimetil çifte bağı üzerine elektrofilik bir atak sonucunda siklizasyonuna benzer bir biçimde oluşan mono- ve bisiklo-farnesenlerdir. Buna örnek olarak 2E, 6E-farnesilpirofosfattan albikanol oluşumu verilmiştir (Şekil 2.5).

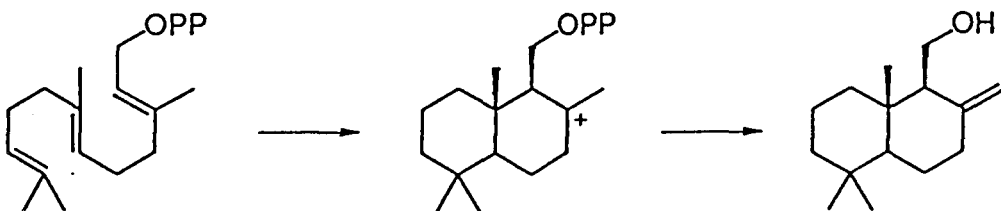
cis-Farnesil pirofosfattan başlayarak karbonyum ara iyonundan bir hidrojen kaybıyla doğal seskiterpenler içinde geniş bir yayılıma sahip γ -bisabolen oluşur. Daha ileriki basamakta da yapıdaki çifte bağ izomerizasyonu veya oksidasyonla iyi bilinen yapılar olan γ -kurkumen, turmeron, lanseol ve atlanton oluşur (37).



Şekil 2.3. Siklik Seskiterpenlerin *trans, trans* ve *cis, trans* -Farnesil Katyonları Yoluyla Oluşumu



Şekil 2.4. Siklik Seskiterpenlerin Katyonik Oluşumları



Şekil 2.5. 2E, 6E-Farnesil Pirofosfattan Albikanol Oluşumu

2.8. Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri

Uçucu yağlar bitkilerden; miktarlarına, ısıya dayanıklılıklarına ve bileşenlerin özelliklerine bağlı olarak değişik şekillerde elde edilebilir (15).

Uçucu yağlar, yağı taşıyan bitki kısımlarından, çoğunlukla distilasyon yolu ile kazanılırlar. Uygulanan yöntem, bitkinin ısıya dayanıklılığı, yağın uçucu olması, suda çözünüp çözünmemesi ve distilasyon koşullarıyla bağlantılıdır.

Uçucu yağ eldesinde uygulanan yöntemler başlıca üç ana grupta toplanabilir.

Bunlar;

- Distilasyon
- Ekstraksiyon
- Sıkma' dır.

2.8.1. Distilasyon

Distilasyon yönteminin prensibi; birbiriyle karışmayan iki sıvının distilasyonu teorisine dayanır. Birbiriyle karışmayan iki madde yanyana iken bunların buhar basınçları birbirini etkiler ve bu basınçların toplamı dış basınca eşit olduğu sıcaklıkta her iki madde birden kaynar ve distilasyona uğrar. Uçucu yağların çoğunun kaynama noktası suyun kaynama noktasından yüksek olmasına rağmen böyle iki fazlı bir sıvı sisteminde kaynama derecesi, ayrı ayrı her iki sıvının kaynama derecelerinden daima daha küçük olacaktır. Böylece uçucu yağ taşıyan droglar distilasyon yöntemiyle ya hiç bozunmaya uğramadan yada çok az bozunmaya uğrayarak distile edilebilmektedir.

Bu genel tanım distilasyon işlemini anlatmakla beraber uçucu yağların bitki materyalinden distilasyonu tam olarak ifade etmez. Bu durumda doku içindeki uçucu yağın katı materyalden difüzyon yoluyla açığa çıkarılması ve buharı yardımıyla sürüklenmesi söz konusudur.

Yağın terkinde bulunan bileşiklerin oksijenli ya da oksijensiz olmalarına bağlı olarak distilat farklı bileşenleri terkinde bulunduracağından tüm bileşenlerin distile edilebilmesi için belli bir zaman sürecinin geçmesi gerekir. Bu süre yağın özelliğine bağlı olarak 1.5-30 saat olabilmektedir. Ancak çoğu bitkiler için genellikle 3 saatlik distilasyon süresi yeterlidir.

Distilasyonla uçucu yağ eldesinde kullanılan yöntemler:

- Su Distilasyonu
- Buhar Distilasyonu
- Su-Buhar Distilasyonu
- Kuru Distilasyon
- Hidrodifüzyon

2.8.1.1. Su distilasyonu yöntemi

Su ile temasta iken kaynatıldığında üründe bozunmanın olmadığı hallerde uygulanan yöntemdir. Bu yöntemle bitkilerden uçucu yağ elde edilebildiği gibi aromatik su da elde edilebilmektedir.

Uçucu yağların çoğunun kaynama noktası suyun kaynama noktasından yüksek olmasına rağmen uçucu yağların subuharı ile sürükleneme özelliğinden ve subuharının kısmi basıncının da etkisiyle normal kaynama noktalarının altındaki sıcaklıklarda buharlaştırılabilmektedir.

Bu işlem için kullanılacak olan su miktarı kullanılan bitkisel droğu örtecek kadardır. Sistem daha sonra dıştan ısıtılır. Buharlaşan su ve beraberindeki yağ soğutucuda yoğunlaştırılır ve buradan ayırma (toplama) kabına gelir. Florentin kabı adı verilen toplama kabında yağ ve su yoğunluk farkı esasına dayanılarak ayrılır. Uçucu yağ alındıktan sonra kalan sulu kısım bir miktar uçucu yağ içerebilir. Bu sulu kısma tuz ilave edip çözünürlüğü azaltularak uçucu yağ ayrılabilir (13, 38).

2.8.1.2. Buhar distilasyonu yöntemi

Buhar distilasyonu taze ya da kuru materyale uygulanan bir yöntemdir. Atmosfer basıncında yapılabildiği gibi nispeten atmosferik basınçtan yüksek basınçlarda da uygulanabilmektedir.

Materyalin distilasyon kazanına doldurulduktan sonra iyice sıkıştırılması gerekir. Buhar bitkinin bulunduğu kazana alttan gönderilir. Drog üzerine gönderilen buhar beraberinde yağı sürükleyerek soğutucuya getirir. Soğutucuda sıvılaştıran su-yağ karışımı yukarıda bahsedilen Florentin kabında ayrılır. Buhar distilasyonu boyunca bazı maddeler dayanıklılıklarını sürdürebildikleri halde ester yapıdaki bazı maddeler

ısı etkisiyle hidroliz olurlar. Bu hidrolizi engellemek ya da en düşük düzeye indirebilmek için ortamın asiditesini düşürmek ve distilasyonu mümkün olduğu kadar kısa sürede tamamlamak gerekir (13).

2.8.1.3. Su-buhar distilasyonu

Bu yöntem, su distilasyonu (Hidrodistilasyon) sırasında kaynamayı hızlandırmak ve distilasyon süresini kısaltmak amacıyla distilasyon kazanına su buharı gönderilerek uygulanır. Genellikle taze çiçeklerin distilasyonunda (örn. gül) buhar distilasyonu uygulanamaz. Zira ıslanan çiçekler birbirine yapışarak buharın geçişine engel olur. Bu yüzden taze çiçekler su-buhar distilasyonuna tabi tutulurlar. Çiçeklerle karıştırılan suyun çabuk kaynaması için sistem içine su-buharı enjekte edilir. Yani su-buhar distilasyonun geliştirilmiş bir su distilasyonu tekniğidir.

2.8.1.4. Kuru distilasyon

Bazı droglar kuru kuruya ısıtıldıkları zaman uçucu maddeler kısmen oldukları gibi kısmen de parçalanarak distile olurlar. "Pirojenasyon" adını alan bu işlem özel imbiklerde uygulanır. Bu imbikler çelikten yapılıdır. Odun, kömür ya da gazla ısıtılırlar. Kuru distilasyon uygulanacak materyal kuru olmalıdır. Materyal odun ya da dal ise; küçük parçalar halinde kazanlara doldurulur ve yüksek sıcaklıkta havasız ortamda kuru kuruya distile edilir. Distilasyon ürünleri soğutucudan geçirilerek toplama kabında toplanır.

2.8.1.5. Hidrodifüzyon

Bitkisel dokulardaki uçucu yağın bir kısmı yüzeyde bulunurken, bir kısmı da iç kısımlarda bulunur. Yüzeye yakın yerlerdeki uçucu yağ buhar ile almak kolaydır. Yüzeye yakın olmayan bölgelerdeki uçucu yağ ise ancak difüzyon işleminden sonra yüzeye ulaşır.

Difüzyon terimi; sistem içerisinde bir denge kurulana kadar farklı maddelerin karşılıklı olarak birbirleri içine nüfuz etmelerini ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Geçirgen bir zar boyunca olan difüzyon osmoz olarak adlandırılır.

Bitkisel materyalin distilasyonu başta osmoz olmak üzere difüzyon olayı ile bağlantılıdır. Bu tür distilasyonda buhar tüm kuru hücre membranlarına tam olarak

nüfuz etmeyebilir. Bu durum bitkinin distilasyonunda aşırı ısıtılmış buhar (kuru buhar) kullanımı ile daha net olarak ortaya konabilir. Böyle bir durumda aşırı ısıtılmış buharla yağın daha fazla buharlaşmadığı ana kadar işlem sürdürüldükten sonra, kalan yağ doymuş buhar (ıslak buhar) uygulanarak alınır. Eğer bitki dokuları su ile iyice ıslatılırsa tamamen farklı durum ortaya çıkar.

Distilasyon, uçucu yağın osmozunu için daha iyi şartlar sağlar. Çünkü imbik içerisindeki düzensiz basınç ve sıcaklık nedeniyle oluşan yüksek sıcaklık ve suyun hareketi, difüzyon etkisini artırır. Bu şekilde bitki dokuları içerisinde bulunan uçucu yağ alınabilir. Çok yüksek olan sıcaklık olumsuz bir etki yapabilir ancak, sıcak su daha fazla oranda uçucu yağı ekstre edecektir.

Von Rechenberg hidrodifüzyon işlemini şu şekilde tanımlar; suyun kaynama sıcaklığında salgı hücrelerinde bulunan uçucu yağın bir kısmı suda çözünür. Bu sudaki yağ osmoz yoluyla şişmiş hücre membranları içine nüfuz eder. Sonuçta buhar etkisiyle uçucu yağ dış yüzeye ulaşır. Bu esnada hücre membranı içine nüfuz eden su miktarı kadar yağ membrandan dışarı çıkarak buharlaşır. Bu işlem uçucu yağ bezlerinden tüm uçucu bileşenlerin alınmasına kadar devam eder.

Hidrodifüzyon işlemi endüstride normal buhar distilasyonunun aksine buharın bitkisel materyal dolu kazana üstten verilmesi ve alttan çıkan buharın yoğunlaştırılması şeklinde uygulanır. Bu uygulama sonucu yağ veriminin yüksek olduğu belirtilmekle beraber suyla ekstre olan maddelerin ya da sabit yağların uçucu yağa geçmesi nedeniyle geniş bir endüstriyel kullanıma girememiştir.

2.8.2. Ekstraksiyon

Bitkisel ve hayvansal droglardan etken maddece zengin kısım veya doğrudan etken maddeleri çıkartmak amacıyla ekstraksiyon metodları kullanılır.

Ekstraksiyonla uçucu yağ eldesinde kullanılan yöntemler dört ana başlık altında toplanabilir.

- Organik çözücü ile ekstraksiyon
- Sabit yağ ile ekstraksiyon
- Süperkritik gaz ekstraksiyonu
- Sıvılaştırılmış gaz ekstraksiyonu

2.8.2.1. Organik çözücü ile ekstraksiyon

Drog uygun bir organik çözücü ile ekstre edilir. Organik çözücü, uçucu yağın yanısıra sabit yağ, mum, renk maddelerini de çözer. Organik çözücünün alçak basınç altında uçurulmasıyla arta kalan maddeye konkret denir. Konkretin alkol ile çözüldükten sonra dondurularak ayrılması alkollü ekstrenin uçurulmasıyla "absolü" elde edilir. Absolü alkolde tamamiyle çözüldüğünden parfümeride kullanılır.

2.8.2.2. Sabit yağ ile ekstraksiyon

Uçucu yağ miktarının az olduğu ve buna bağlı olarak diğer distilasyon yöntemlerinin uygun olmadığı durumlarda uçucu yağ eldesinde kokusuz, renksiz, yumuşak bir sabit yağ karışımı ile temasta bırakılır. Bu işlem için en çok saf domuz yağı kullanılmaktadır. Sabit yağ ince bir yüzey üzerine yayılır. Materyal bu yağ üzerine serilir. Bir süre sonra bu materyal alınıp yerine yenisi konur. Uçucu yağ sabit yağa geçer. Bu sabit yağ etanol ile tüketilir. Etanollü ekstreden soğukta mumların ve diğer maddelerin çöktürülmesini takiben çözücünün alçak basınçta yoğunlaştırılmasıyla uçucu yağ elde edilir.

2.8.2.3. Süperkritik gaz ekstraksiyonu

Gazlar yüksek basınç altında sıvı veya süperkritik evre bölgesinde önemli bir çözücü özellik kazanırlar. Bu özellik, basınç ve sıcaklık değişimleriyle istenildiği gibi yönlendirilebilmektedir. Böylece sıkıştırılmış gazlar, çeşitli yöntemlerle birçok maddelerin taşıyıcı materyallerden fraksiyonlarına ayrılmasında veya madde karışımlarının rafinasyonunda kullanılabilir. Süperkritik gaz ekstraksiyonunda amonyak, etilen, toluen ve CO₂ genel olarak amaca uygunluk gösterir. Bunlar arasında da amaca en uygun ve uygulamada en çok denenmiş olanı CO₂'dir (39).

2.8.2.4. Sıvılaştırılmış gaz ekstraksiyonu

CO₂ gibi sıvılaştırılmış gazlar kullanılarak bitkisel materyallerden uçucu yağların ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Bu yöntemin esası yüksek basınçlı ekstraksiyon kabı içinde sıvılaştırılmış gazın kritik noktası civarındaki dolaşımına dayanır. Ekstreyi çözücü gazdan kurtarmak basıncın azaltılması ile gazı tamamen

buharlaştırmak ile mümkündür. Geri kazanılan gaz sıkıştırılarak yeniden kullanılabilir. CO₂'in kritik noktası 73 kg/cm² basınçta 31°C'dedir. CO₂ inert olduğu ve toksik olmadığı için tercih edilir.

Bu yöntemin avantajları şu şekilde sıralanabilir;

- Diğer yöntemle elde edilen ürünlere oranla daha iyi ürün elde edilir.
- Düşük sıcaklıkta çalışma imkanı vardır.
- CO₂ gazı ucuz, inert ve zehirsiz bir ekstraksiyon maddesidir.
- Çözücünün ekstreden tamamen uzaklaştırılma kolaylığı vardır.
- Sıcaklık ve basınç gibi parametrelerin ayarlanarak çözünme için gerekli şartların kontrol edilme kolaylığı vardır.

2.8.2.4.1. Phytosol Tekniği ile Ekstraksiyon

Çözücü olarak 1, 1, 1, 2-tetrafloroetan gazı kullanılır. Materyal ekstraksiyon kabına koyulur. 5 bar basınç altında sıvılaştırılmış gaz ekstraksiyon kabına gönderilir. İşlem sıvılaştırılmış gazın, yüksek basınçlı ekstraksiyon kabında sıvı ile maddenin bir süre temasta bırakılmasıyla gerçekleşir.

Ekstraksiyon işleminden sonra ekstre süzülerek atmosferik basınçtaki toplama kabına gönderilirken çözücü gaz fazına geçer ve ikinci bir ekstraksiyon işleminde kullanılmak üzere toplanır.

2.8.3. Sıkma

Özellikle narenciye kabukları gibi diğer distilasyon yöntemleri ile bozulan materyaller için sıkma ya da benzeri mekanik yollar uygulanır. Akan yağ alınır. Sıkılmış kabukların su ile yıkanması sonucu ayrılan yağ da bir kapta toplanır. Yağ- su emlasyonu santrifüj edilerek uçucu yağ ayrılır. Narenciye esansları günümüzde meyva suyu fabrikalarında modern tesislerde yan ürün olarak elde edilmektedir.

2.9. Uçucu Yağların Saflaştırılma Teknikleri

2.9.1. Moleküler distilasyon (Short Path Distillation)

Moleküler distilasyon; sisteme buhar verilmeksizin, ısıya hassas sıvı ürünlerin bozulmasına fırsat vermeden, kısa sürede distilasyonun gerçekleştirildiği devamlı bir ayırma metodudur. Sistemin esası basıncın çok düşük ve kontrollü olmasıdır. Ürün, bozunmanın meydana gelmeyeceği düşük bir sıcaklıkta kısa bir süre için ısıtılır. Bu nedenle diğer distilasyon metodlarının uygun olmadığı durumlarda hassas ürünlerin distilasyonunda rahatlıkla kullanılabilir.

Yüksek sıcaklıkta bozunan, ısıya karşı hassas olan ya da kaynama noktası yüksek olan maddeleri çok düşük basınçta ve yapısını bozmadan distillemek için "Moleküler Distilasyon" dan yararlanır. Bu distilasyon, basınç 0.001 mm-Hg'nın altında tutulmak suretiyle ya sıcaklığı ya da distilasyon hızını sabit tutarak gerçekleştirilmektedir.

Distile edilecek madde aynı ortak merkezli bir soğutucu ile çevrili "Kısa Yol" (short-path) diye adlandırılan bir evaporatöre gelir. Burada (25-2000 devir/dakika kadar değişen) değişken bir hıza sahip silindirik döner sıyrıcılarla ince bir film tabakası halinde evaporatör yüzeyine dağıtılır. Distile edilecek madde kısa sürede yerçekimi etkisiyle aşağı doğru akarken düşük kaynama noktasına sahip bileşenler buharlaşır. Oluşan buharlar iç kondenserde yoğunlaşıp akarak ürün toplama kabında toplanır. İç kondenserde yoğunlaşmayan diğer kısım ayrı bir hattan dip ürün olarak alınır. Çok fazla uçucu olan kısımlar (iç kondenserde yoğunlaşmayan) ise tepeden emilerek karbondioksit buzu gibi özel soğutucu maddeler ile iyice soğutulmuş "cold trap" olarak adlandırılan soğuk tuzak ile tutulur.

Evaporatör yüzeyinde dağılan film tabakası döner silindirlerle temas ettikçe akış hızı yavaşlar. Böylece filmin kalış süresi uzar. Diğer yandan sıyrıcı döner silindirlerin önünde oluşan yığının aşağı doğru akışı filmin akışından daha fazladır. Besleme miktarı, viskozite, döner silindirlerin hızı ve buharlaşma oranı vasıtasıyla ürünün kalış süresi artırılabilir ya da kısaltılabilir. Döner silindirler kendi kendilerine yavaş bir şekilde dönerlerken dış taraftaki ince ürün tabakası sürekli yenilenir.

Eğer distile edilecek madde donmaya meyilli ya da viskozitesi yüksek ise o zaman, beslemenin yapıldığı kısım ceketten ısıtılarak (sıcak su, buhar, yağ vb.) maddenin akışkan olması sağlanır.

Cihazın sıcaklığı çok yüksek olursa, çok uçucu kısımlar giriş kısmında hemen buharlaşır ve düzgün bir distilasyon sağlanamaz.

Distilasyon işlemine başlanmadan önce cold trap ve ürün toplama balonlarının brüt ağırlıkları belirlenmelidir.

Distile edilecek madde; buharlaştırma temperaturü, vakum, besleme ve sıyırıcıların dönme hızından etkilenir. Bu parametrelerin birini bir seferde değiştirmek suretiyle distilasyon denemeleri sonucunda gerekli optimum şartlar belirlenir.

Sistemin kullanılması ve kontrol edilmesi kolaydır. Vakum için seçilen parametreler, akış oranı, sıcaklık ve dönüş hızı belli bir değere set edilir. Gerekirse seçilen değerlere ulaşılan kadar bu parametreler değiştirilebilir. Daha sonra bu parametrelerin işlem boyunca sabit kalması sağlanmalıdır. Digital kontrol sistemi ile sağlanan otomatik bir program, kullanıcının problemin ne olduğunu anlaması ve çözümüne kadar sistemin kritik olmayan bir pozisyonda tutulmasına imkan sağlar.

Düzenli şartlar ve sabit kullanım parametreleri sebebiyle bu sistemler en az yıpranma ve bakım ile uzun bir kullanım süresine sahiptir.

Avantajları,

- Laboratuvar ölçekte 5 g maddeden, endüstriyel ölçekte saatte 5000 kg maddeye kadar distile etme imkanına sahip değişik büyüklükteki "Moleküler Distilasyon" sisteminde distilasyon kısa bir mesafede gerçekleştirilir.

- Bilinen diğer distilasyon tekniklerine oranla daha etkin sonuç veren ve kullanımı çok kolay olan bu sistemin özellikle miktarı az olan pahalı maddelerin distilasyonunda kullanımı oldukça fazladır.

- Maddenin evaporatörde kalış süresi çok kısadır. Bu nedenle ürün ancak kısa bir süre için ısıya maruz kalır.

- Akım yolu kısa ve engelsizdir.

- Isıtma sirküle edilen ısı aktarım yağı ile dolaylı olarak gerçekleştirildiğinden ürünün sıcaklığı hassas bir şekilde sürekli olarak kontrol edilmektedir. Bu şekilde kaynama noktaları birbirine yakın maddelerin kolayca ayrılması mümkün olur.

- Hassas sıcaklık kontrolü sayesinde aşırı ısınma önlenir.

- Kaynayan sıvının üzerindeki toplam basınç, yağ ve difüzyon pompaları vasıtasıyla 10^{-3} mbar ya da daha düşük değerlere indirilebilir. Buna bağlı olarak da maddenin kaynama sıcaklığı düşürülür.

- Bu distilasyon tekniği ilaç, kimya, plastik, gıda, kozmetik ve parfümeri sanayilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Moleküler distilasyon ısıya hassas ürünlerin saflaştırılması için iyi bir teknik olduğu için yağların analizinde oldukça önem kazanmıştır (40).

2.9.2. Fraksiyonlu distilasyon

Sıvı karışımlardaki bileşenleri ayırmada kullanılan distilasyon işlemi, karışımın sıvı ve buhar fazlarının buldukları dengedeki bileşen dağılımlarına bağlı olarak gerçekleşir. Uçucu bileşenleri birbirinden ayırmada kullanılan en yaygın metod fraksiyonlu distilasyondur. Fraksiyonlu distilasyon tekniği, sıvı karışım ısı ile buharlaştırıldıktan sonra bir dolgu maddesi ile dolu kolon boyunca hareket ederken oluşan buharın bir kısmının kondenserde yoğunlaştırıp tekrar kolona geri beslenmesi esasına dayanır.

Kolon içerisinde buhar fazı aşağıdan yukarıya yükselirken, sıvı faz yukarıdan aşağıya doğru iner ve bu iki faz sürekli birbirleri ile temasta bulunur. Bu sırada, kaynama noktası düşük olan bileşik buharlaşarak buhar fazına geçerken, buhar fazında ki kaynama noktası yüksek bileşik yoğunlaşarak sıvı faza katılır. Kolonun üst kısmı alt kısmına göre soğuktur. Bundan dolayı sıvı faz aşağı indikçe ısınır ve buhar fazı yükseldikçe soğur. Buhar ve sıvı fazların birbirleri ile temas etmesi sonucu, fazlar arasında ısı etkisi ile kütle transferi gerçekleşir. Bu sebepten fazların birbirleri ile çok iyi temas etmeleri istenir. Bu proste sıvı sürekli olarak zıt akımda buhar ile temasta olur. Bu tip distilasyon işlemi genellikle çok plakalı veya dolgulu kolonlarda gerçekleştirilir (41, 42).

2.10. Headspace

Headspace analizi son yirmi yıldan beri çiçeklerde bulunan uçucu bileşenlerin doğrudan analizi için kullanılmaktadır. Altmışlı yıllarda ve yetmişlerin ilk yıllarında üniversiteler dışında da çalışmalar başlamıştır. Fakat koku endüstrisinin bu alandaki çalışmaları çok daha öncelere dayanmaktadır.

Koku endüstrisi için oldukça önemli bir yeri olan gül, leylak, zambak gibi kokulu çiçekler bu alanda en çok kullanılan materyallerdir.

2.10.1. Headspace analiz yöntemleri

Yaklaşık 15 yıldır koku araştırma laboratuvarlarında analitik headspace metodu kullanılmaktadır. Bu amaçla çiçeklerin uçucu bileşenlerinin analizi için kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar Vakum Headspace Yöntemi ve Kapalı Sistem Headspace Yöntemi'dir. Headspace yöntemi, koku veren herhangi bir maddenin kapalı bir kap içerisinde tutulması, gerekirse ısıtılması ve bu şekilde materyalin üzerinde oluşan (headspace) kokular havanın gaz kromatografisi gibi hassas yöntemlerle analiz edilmesi esasına dayanır. Çevre araştırmalarında çok yoğun olarak kullanılan bu teknik son yıllarda geliştirilmiş ve arazi de de uygulanabilir hale gelmiştir.

Canlı ya da taze kesilmiş çiçeklerin kokularının bu teknikle zaptedilmesi için kapalı bir ortama alınan çiçek ya yüksek vakuma tabi tutulur ya da üzerinden bir hava pompası yardımıyla sürekli olarak geçirilen temiz havanın bitkinin kokusunu sürükleyip bir adsorban tabakasında bırakması sağlanır. Kolon ile zenginleşen adsorban uygun bir çözücü ile elüe edilerek koku maddeleri serbest hale geçirilir. Bu ekstrenin gaz kromatografik analizi çiçeğin gerçek kokusunu oluşturan bileşenlerin kompozisyonunu açığa çıkarır.

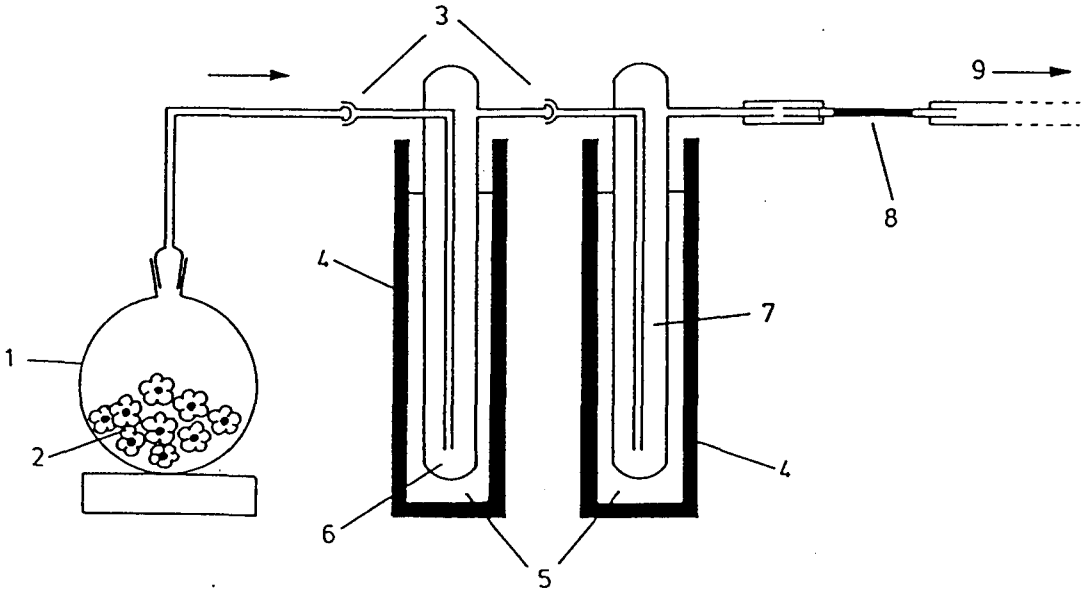
Bu yöntem koku ve tat sanayilerinde sabun, deterjan gibi ticari ürünlerin koku kompozisyonlarının ortaya çıkarılması amacıyla sıkça kullanılmaktadır.

2.10.1.1. Vakum headspace yöntemi

Burada uçucu bileşenler -196°C de sıvı azot ile yüksek vakumda ve dondurularak alınırlar. Şekil 2.6' da bu sistem verilmiştir. Bu yöntemde yuvarlak dipli bir balon çiçek materyali ile doldurulup cam bir tüp ile iki tane soğuk tuzağa bağlanır. Vakum uygulandığı zaman uçucu bileşenler çiçekteki su ile birlikte buharlaşır ve 1. soğutucu yoğunlaşır . Bu soğutucular -196°C de sıvı azot ile soğutulmuştur. 2. soğutucu ile aktif kömür pompadan gelebilecek kirliliklerin tutulması amacıyla sisteme dahil edilmiştir.

Bu test sonucunda uçucu bileşenler organik solvent ile alınır ve Gaz Kromatografisi / Kütle Spektrometrisi (GC / MS) sisteminde analiz edilir.

Vakum headspace tekniği yaşayan çiçeklerin uçucu bileşenlerinin zaptedildikten sonra analizlerini sağlar. Fakat bu yöntemin çiçek, yaprak ve meyvalar koparıldıktan sonra uygulanması bir dezavantajdır. Zira bu durumda bazı bileşenler kaybolur veya değişikliğe uğrar (43).



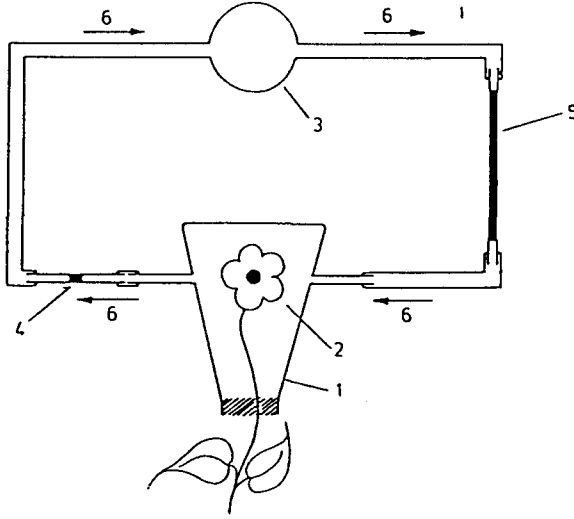
- | | |
|----------------------------|---|
| 1 Dibi yuvarlak balon | 6 1. soğutucu suyun ve uçucu bileşiklerin tutulması için |
| 2 Koparılmış taze çiçekler | 7 ve 8 2. soğutucu ve aktif karbon tüpü: vakum pompasından gelen uçucu kirliliklerin tutulması için |
| 3 Küresel şifli | 9 Vakum pompasına gidiş |
| 4 Termos | |
| 5 Sıvı azot (-196°C) | |

Şekil 2.6. Vakum Headspace Cihazının Şeması

2.10.1.2. Kapalı sistem headspace yöntemi

Bu yöntem adsorbsiyon ile tutma esasına dayanır. Burada kokulu bileşikler çiçeklerden bir taşıyıcı gaz ile alınır ve bir adsorbanda (aktif karbon veya organik polimer) tutunur. Bu yöntem doğal yetişme ortamında veya laboratuvarında yetiştirilen bitkilerde uygulanabilir. Şekil 2.7' de bu sistem şematize edilmiştir. Burada devamlı hava sirkülasyonu sağlayan bir hava pompası ve çiçekten alınan uçucu bileşenlerin adsorbe olduğu yaklaşık 20 mg kapasiteli bir aktif karbon tüpü vardır. Devamlı hava sirkülasyonu ile uçucu bileşenler çiçeklerden ayrılır ve aktif karbon üzerinde adsorbe olurlar. Pompadan gelecek olan kirlilikleri tutmak için ise ikinci bir aktif karbon tüpü pompa çıkışına bağlanmıştır. Cam hazneler hem koparılmış hem de koparılmamış materyalleri içine koyabilmemiz için uygun büyüklükte olmalıdır. Arazide 9 volt' luk bir hava pompası, konik ve bağlantılara uygun bir cam hazne ile çalışılır. Bu nedenle dışarıda çalışılırken sapların hazneye girdiği bölge sıkıca kapatılmalıdır. Böylece

çiçekler zarara uğramadan uygun işlem yapılmış olur (45). İşlem sonunda adsorban tabaka uygun bir organik çözücü ile yıkanır ve doğrudan analiz edilir.



- 1 Konik cam hazne
- 2 Canlı veya koparılmış tane çiçekler
- 3 Hava pompası
- 4 Aktif karbon tüpü 1: çiçeklerden gelen kokulu bileşiklerin toplandığı kısım
- 5 Aktif karbon tüpü 2: havanın temizlendiği bölüm
- 6 Akış yönü

Şekil 2.7. Kapalı Sistem Headspace Cihazının Şeması

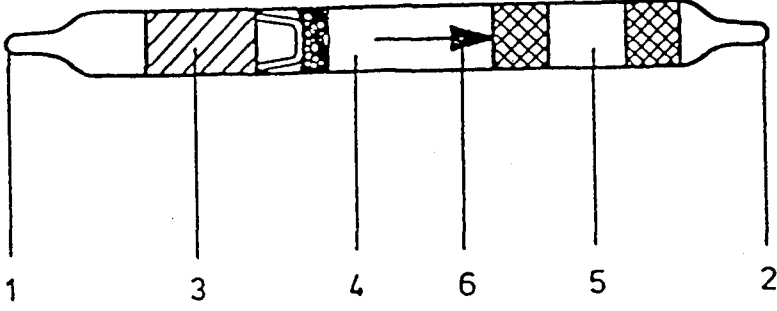
Bazı araştırmacılar Headspace GC analizlerini üç farklı tipte incelemişlerdir:

a) Statik (Durgun) Headspace Analizi: Burada kapalı bir kaptaki ısı ve basıncın bir dengeye ulaşması sonucu, ısı ile buharlaşan maddelerin oluşturduğu gaz enjektörle çekilerek Gaz Kromatografine verilir.

b) Burada materyal üzerinden gaz hale geçebilen uçucu bileşenler uygun bir tuzak ile (soğuk tuzak, katı adsorban) tutulur. Bu tutulan uçucu bileşenler bir solvent yardımı ile Gaz Kromatografine enjekte edilir.

c) Dinamik (Hareketli) Headspace Analizi: Burada ise materyal üzerinden sürekli bir gaz (hava veya azot gazı) akışı vardır. Bu gaz ile sürüklenenler yine bir tuzak ile tutulup sonra solvent ile elüe edilerek Gaz Kromatografine enjekte edilirler.

Bu headspace analizlerinde tutucu olarak ya aktif kömür ya da Tenax GC, Chromosorb, Porapak ve Amberlite XAD gibi polimerler kullanılır. Headspace analizlerinde kullanılan aktif kömür tüpleri hazır olarak piyasada bulunmaktadır. Bunlar özel olarak doldurulup hazırlanmış tüplerdir. Bir aktif kömür tüpünün şeması Şekil 2.8'de verilmiştir.



- 1 ve 2: bağlantı uçları
 3: yazı yüzeyi
 4: adsorban tabakası (100 mg aktif kömür)
 5: alt tabaka (50 mg aktif kömür)
 6: akış yönü

Şekil 2.8. Hazır Doldurulmuş Aktif Kömür Tüpü

Headspace analizlerinde parametreleri kontrol etmek kolay değildir. bu parametreler; örnek hacmi, sistemin hacmi, örnek alma zamanı ve hızı, taşıyıcının akış hızı, adsorban materyal, adsorbanın üretimi ve temin edilmiş kaynağı v.b. Bütün bu problemler farklı laboratuvarlarda farklı sonuçların alınmasına neden olur (44).

2.10.2. Headspace metodu ile yapılmış çalışmalara örnekler

Headspace metodu kullanılarak yapılmış pek çok çalışma vardır. Ayrıca her koku laboratuvarı kendine özgü yöntem ve parametrelerle çalışmakta ve bu çalışmalarını gizli tutmaktadır. Bu bölümde Headspace tekniği ile yapılmış pek çok çalışma bulunmaktadır (44-61). Bazı çalışmalar örnek olarak verilmiştir.

Bir kaynaktan koku ve tat verici maddenin oldukça kompleks bileşikler olduğu ve bunların zaptedilmesinde en iyi sonucun headspace yöntemi ile alınacağı kayıtlıdır. Numune sıvılaştırılmış azot ile soğutulup soğuk kolona verilir. Kolon hızla ısıtılır. Bu işlem kromatografa bağlanan bir headspace ünitesi ile sağlanır. Kolonda ayrılan bileşikler hassas bir dedektörle dedekte edilebilirler (54).

Başka bir çalışmada heterosiklik kokulu bileşiklerin 5 farklı grubu (Pirazinler, piroller, piridinler, tiazoller ve quinokainler) üzerinde aktif kömür tüpler kullanılarak 2 saatlik headspace analizi yapılmış ve kömür 200 ml karbondisülfid ile yıkanarak GC-FTIR- MS de analiz edilmiştir. Burada çalışılan pirazin grubu bileşikler aynı zamanda Opium' da kokuyu veren bileşiklerdir (55).

Tıbbi Opium' un headspace analizi GC- FID, (+EI)- GC- MS ve GC- FTIR ile yapılmış ve sonuçta 70 komponent tespit edilmiştir. Burada işlem aktif kömür tüpü kullanılarak 2 saat süreyle yapılmıştır (Dinamik metod). Bu tüpler 200 ml karbondisülfid ile yıkanmıştır. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda hazırlanan sentetik karışımda gerçek Opium kokusu çok iyi bir şekilde elde edilmiştir. Bu sentetik karışım; 2- metil, 2,5- ve 2,6- dimetil pirazin, 2- metoksi-3- izopropil, 2- metoksi- 3- izobutil pirazin' den oluşmaktadır (56).

Orkide türlerinde hava sirkülasyonu ile kokulu bileşiklerin alınması ve bir adsorbanda tutulması orkidelerdeki headspace analizini oluşturmaktadır. Burada sirkülasyon hava pompası ile sağlanır. İşlem 30 dakika- 2 saat arasında devam eder. 1- 10 mg aktif karbon kullanılır. Ortamdaki pompadan gelen uçucu safsızlıkları ve nemi tutmak için ise ikinci bir adsorban tüpü kullanılır. 1-300 mg örnek 10-50 ml karbonsülfid ile yıkanarak alınır. 10-30 ml etanolle polar bileşikler elüe edilir. Bu elüent GC ve GC- MS analizlerine tabi tutulur (57).

Kamazulen, papatya uçucu yağlarında bulunan bir bileşiktir. Kamazulen, ancak Headspace Gaz Kromatografisi (HSGC) ile dedekte edilebilmektedir. Burada bir headspace ünitesi Gaz kromatografina bağlanır ve analiz bu şekilde yapılır. İşlem sırasında uygulanan ısı arttıkça elde edilen matrisin ve kamazulen miktarı da artmaktadır (58).

Bitkisel materyallerin hidrodistilasyonu sırasında uçucu yağındaki bazı bileşikler kaybolabilir. Bu nedenle HSGC analizi ile hidrodistilasyon analiz sonuçları farklı çıkabilir. *Pinus sylvestris* ' te durum böyledir. Hidrodistilasyon sırasında düşük kaynama noktasına sahip terpen hidrokarbonlar kaybolurlar. Bu nedenle bu bileşikler için HSGC analizi daha uygundur. Bu çalışmada adsorbsiyon tüpü olarak Tenax^R kullanılmıştır. *Pinus sylvestris* üzerinde yapılan headspace analizler sonucunda α -pinen miktarı en yüksek Tenax^R da (% 81.01) bulunmuştur (59).

Başka bir headspace çalışması ise farmakolojik alanda yapılmıştır. Bu çalışmada inhalasyon yolu ile alınabilecek koku maddelerinin hayvanlar üzerindeki

sedatif etkisi incelenmiştir. Bu bileşikler alınan kan örneklerinden Katı faz ekstraksiyonu yapılarak kromatografik ve spektroskopik metodlarla tayin edilmiştir. Bu şekilde 42 farklı bileşik tespit edilmiştir (60).

Diğer bir headspace çalışması da adsorbanların karşılaştırılması yönünden yapılmıştır. *Hyacinthus orientalis* çiçekleri ile çalışılmıştır. karşılaştırılar adsorbanlar; Klimes charcoal (20 mg), Supelco Carbotrap charcoal (50 mg), ASS Tenax (50 mg) ve Chrompak Tenax GR (50 mg)' dir. İşlem sonunda Charcoal' lar 100-300 ml karbondisülfid, Tenax' lar ise 100-300 ml metanol ile yıkanarak GC- MS' e enjekte edilmişlerdir. Burada hava akışı 100 ml/dak (3 saat)' dır. Her dört adsorbanda da ana bileşenler benzil asetat (% 16-31) ve E,E- α - farnesen (%16-32)' dir. Ayrıca kokuyu veren bileşikler arasında benzil alkol, β - feniletıl alkol, β - feniletıl asetat, etil ve metil benzoat vardır (61).

2.11. Türk Gül Yağı Üretimi

Gül yağının en önemli üreticileri Türkiye ve Bulgaristan'dır. Çin, Fas, Hindistan, İran, Rusya, İspanya, Fransa ve İtalya'da da gül yağı üretilmektedir (13, 19, 62).

Türkiye ve Bulgaristan'da gül yağı üretimi için *R.damascena* yetiştirilmektedir.

Türkiye'de iki ölçekte distilasyon yapılmaktadır.

1. Endüstriyel distilasyon
2. Köy distilasyonu

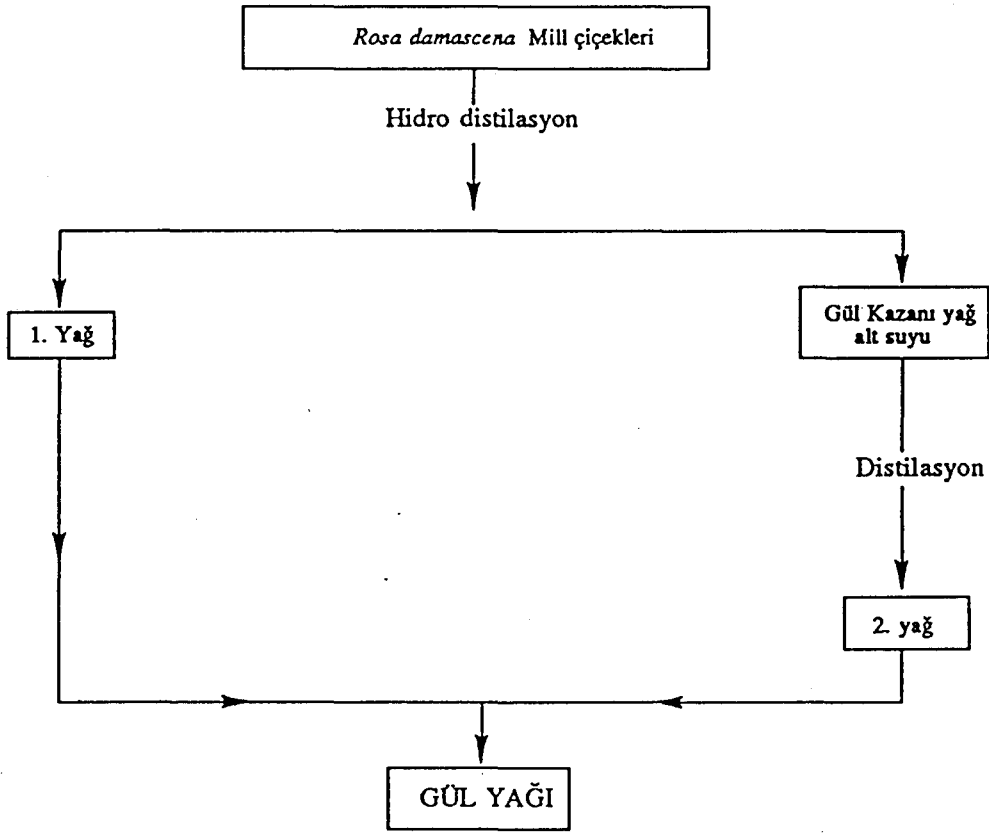
Genel gül yağı üretim şeması Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

2.11.1. Endüstriyel distilasyon tekniği

Türkiye'de endüstriyel distilasyonların büyük bir kısmında 3000 L lik bakır veya paslanmaz çelikten yapılmış imbikler kullanılır. Genellikle bir imbiğin kapasitesi 400-500 kg çiçek ve 1500-2000 L su alır. (3, 11, 24).

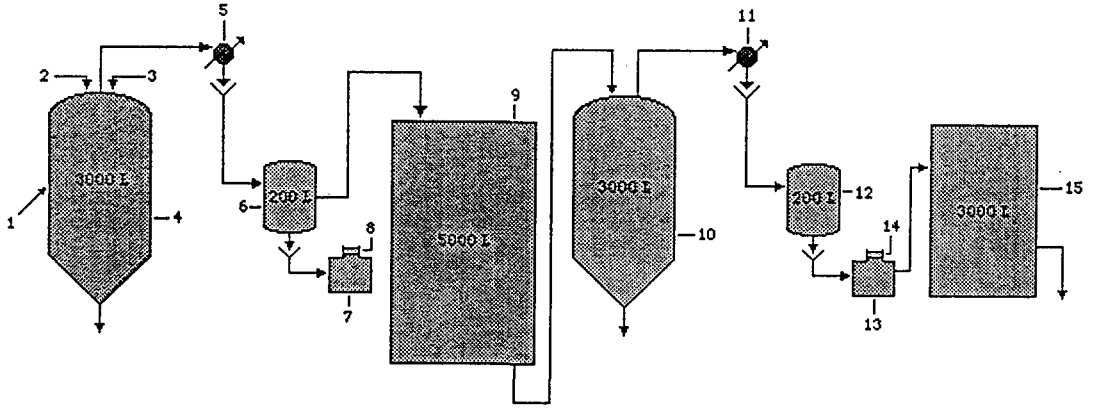
Kazanlara yüklenen gül çiçeği-su oranı 1/3 olarak ayarlanmaktadır. Kazanlara 500 kg gül çiçeği ve 1500 L su yüklenmektedir. Kazanlara yükleme yapıldıktan sonra 2-3 atü endirek buhar verilir. Kazan içinde buharlaşan su ile sürüklenen yağ soğutucuya gelir. Soğutucunun ısısı 40°C ye ayarlanır. Soğutucu paslanmaz çelikten yapılmış olup

içinde helezon şeklinde borular ve su ceketi bulunmaktadır. Soğutucuya gelen su-yağ karışımı burada yoğunlaşır ve florentin kabının bağlı bulunduğu 200 L lik kazanda toplanır. Distilasyon işlemi sonunda florentin kabında biriken yağ alınır. Bu yağa "ham yağ", "çiğ yağ", "direk yağ" veya "1.kalite" yağ da denmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. Genel Gül Yağı Üretim Şeması

Kazanlardan elde edilen yağ alt suları 5000 L kapasiteli iki tankta depolanır. yağ alt suları 3000 L kapasitedeki yağ kazanlarına 2500 L olarak yüklenir ve distilasyon işlemine(kohobasyon) tabi tutulur. Oluşan buhar soğutucuda yoğunlaşır florentin kabının bağlı olduğu 200 L kapasiteli kazanlara gelir ve yağ florentin kabında ayrılır. Yağ kazanından alınan bu yağa "pişmiş yağ", "endirek yağ" veya "2.yağ" adı verilir. Ham ve pişmiş yağ paçal yapılarak 2.5 kg'lık "kumkuma"adı verilen içi ve dışı kalaylı kaplarda ticarete sevk edilir (3, 63).



- | | | |
|---------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 1- Buhar | 6- Yağ Altı Suyu Toplama Kazanı | 11- Soğutucu |
| 2- Çiçek | 7- Florentin Kabı | 12- Yağ Altı Suyu Toplama Kazanı |
| 3- Su | 8- Gül Yağı (1.Yağ) | 13- Florentin Kabı |
| 4- Gül Kazanı | 9- Yağ Altı Suyu Depolama Tankı | 14- Gül Yağı (2. Yağ) |
| 5- Soğutucu | 10- Yağ Kazanı | 15- Gül Suyu Tankı |

Şekil 2.10. Gül Yağı Fabrikası Akım Şeması

2.11.2. Köy Distilasyonu Tekniği

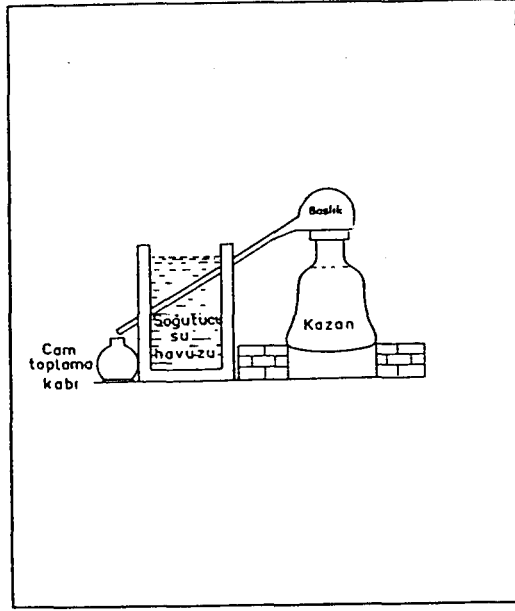
Isparta yöresinde, Türk gül yağları çoğu üretici köylüler tarafından çıplak ateşte, küçük imbiklerde elde edilmekteydi (Şekil 2.11). İmbikler galvanize demirden veya dövme bakırdan yapılmış içi kalaylı kaplardır (24). Gövde ve başlık olmak üzere iki kısma ayrılırlar. Gövde kısmı çan şeklindedir. Yan tarafında bir iki çift kulp bulunur. Başlık yarım küre şeklinde olup bir yanında ucu darlaşan bir boru vardır. Başlığa bağlı borunun ucuna geçirilen diğer bir boru toprağa doğru 40° lik açı ile ağaçtan veya çimentodan yapılmış, soğutucu görevini gören deponun içerisinden geçer. Büyük imbiklerde doldurma ve boşaltma için iki kapak bulunur. İmbikler genellikle tuğladan yapılmış ocaklar üzerine sıra ile oturtulmuştur. Yakacak olarak kolay yanabilen materyaller kullanılır (3, 12, 13, 24).

Köylü distilasyonlarında; gül çiçeklerinin tartılmadan, suyun ölçülmeden ve ısıtma işleminin de süre tutulmadan yapıldığının belirtilmesine rağmen, başka bir literatürde bu parametrelerin göz önüne alındığı ifade edilmiştir.

Bursa; İnegöl, Turgutalp köyünden temin edilen gül yağı, Miski gülü (*Rosa moschata* L.), Fındık gülü (*R.damascena* Mill.) ve Beyaz gül (*R.alba* L.) de su distilasyonu sonucu elde edilmiştir. Bursa ve İnegöl'ün köylerinde 20-30 sene önce gülcülük yapıldığı, bu güllerin yetiştirildiği kayıtlarda vardır (9). Bursa civarında gül kültürünün yapıldığına dair bilgilere Alman Ticari Arşivlerindeki kaynaklarda da rastlanmıştır (18).

Turgutalp köyünde, yaklaşık 10-15 sene önce gül yağı üretimi bırakılmıştır. Yağ elde edildiği dönemlerde Miski gülünün kokusu için, Beyaz gülünde yağa parlaklık verdiği için su distilasyonu işleminde kullanıldığı yöre halkı tarafından belirtilmiştir.

Köy distilasyonunda 150 ila 1000 L kapasiteli imbikler kullanılır. Çoğu imbikler 300 L kapasitelidir. Kazana 10 kg taze gül çiçeği ve 60 L su ilave edilip 1,2 saat distilasyona tabi tutulur. Bu süre sonunda iki şişe dolusu (18 L) distilat elde edilir. Bu işlem taze gülle defalarca tekrarlanır ve her seferinde alınan 18 L'lik distilatlar toplam 60 L'ye ulaşıncaya temiz kazana koyulup distile edilir ve yine 18 L distilat alınır. Gül yağı bu distilatın üzerinde birikir. Yağın alınmasıyla kalan su distile su ile seyreltikten sonra gül suyu olarak değerlendirilir (4).



Şekil 2.11. Köy Distilasyon Ünitesi

2.12. Gül koncreti ve absolüsü

Konkret, genellikle kabuk, çiçek, yaprak, ot ve kök gibi bitkisel kökenli materyallerden hidrokarbon tipi solventlerle ekstraksiyon yöntemi sonucu elde edilen üründür.

Konkret, kullanılan bitkisel materyalin doğal kokusuna sahiptir. Özellikle, Yasemin çiçeklerinde olduğu gibi, sıcak su ve buhardan etkilenen bitkisel materyallere uygulanır. Lavanta ve Adaçayıdan da konkret elde edilmektedir.

Konkret, genellikle katıdır ve mumsu kısımlar taşır. Yasemin konkretinde olduğu gibi, birçok konkret % 50 mum, % 50 uçucu yağ taşır. Ylang-ylang konkreti ise sıvıdır, % 80 uçucu yağ ve % 20 mum içerir. Konkret, uçucu yağdan daha stabil ve konsantredir (64).

Gül koncreti gül petallerinin organik bir çözücü ile tüketilmesi ve organik çözücünün alçak basınçta uzaklaştırılmasıyla elde edilen üründür.

3000 L kapasiteli karıştırıcı tertibatlı gül kazanlarına 600-750 kg gül çiçeği yüklendikten sonra, gül kazanı yarısına kadar hekzan ile doldurulur. ve 60-65°C'de 20 dakika ekstraksiyona tabi tutulur. Yağlı hekzan yağ kazanına aktarılır. Ekstraksiyon kazanına tekrar hekzan verilerek 20 dakika daha ekstraksiyona devam edilir ve buradan elde edilen yağlı hekzan da yağ kazanına alınır. Yağ kazanında 60-65°C'de hekzan geri kazanılır. Kazanın dibindeki konkret vakum kazanına aktarılır. Vakum uygulanarak konkretin içerisindeki hekzan tamamen uzaklaştırılır. Böylece saf konkret elde edilir. Sıcakken 5 L'lik tenekelere doldurulur. 375-400 kg gül çiçeğinden 1 kg konkret elde edilir (3, 10, 63).

Ekstraksiyon ürünü olan konkretten absöü eldesi, parfümeride çok kullanılan bir çözücü olan etilalkol kullanılarak yapılmaktadır. Konkret alkol ile tüketilir, -15/-20°C 'de bekletilir, filtre edilir ve alkol alçak basınçta uzaklaştırılarak absöü elde edilir (3, 10, 14, 45, 65).

Absöü'nün içinde ya olduğu gibi kullanılır ya da az miktarda mum kalır (portakal çiçeği absölüsünde olduğu gibi). Absölüler daha sonra moleküler distilasyon yöntemiyle, içerdiği uçucu olmayan bileşiklerden tamamen ayrılabilirler. Bazı absölüler yaklaşık %2, bazen daha az etilalkol içerebilirler. Absölüler genellikle viskoz sıvılardır. Fakat, bazı durumlarda katı veya yarı katı (adaçayı absölüsü) olabilir ler (64).

Konkretten absöü eldesini başlıca dört basamak altında inceleyebiliriz.

1. Dövme, sürekli karıştırma işlemi;

Konkret etanol ile sürekli karıştırılarak homojen hale getirilir. Bu işlem bakırdan veya paslanmaz çelikten yapılmış, yatay düzlemde enli kol veya bıçak içeren kazanlarda yapılır.

2. Dondurma, soğutma işlemi;

1.Basamakta elde edilen homojen karışım yaklaşık -15°C sıcaklıkta dondurulur. Dondurucu kazanlarda da karıştırıcılar bulunur. Karıştırıcılar vasıtasıyla donmuş karışımın dövme işlemine devam edilir.

3. Filtrasyon işlemi;

Soğutma işlemi geçiren konkret + etanol karışımı hızlı bir şekilde vakum altında süzülür. Soğutma sırasında +20°C/-15°C arasındaki sıcaklıkta alkol içinde çözünmeyen maddeler çöktürülerek ayrılır. Süzme işlemi önce keten bezinden süzülerek kalıplar içerisine alınır. Daha sonra huniler içerisine yerleştirilen süzgeç kağıdından da süzülür. Mumlar, değersiz olduğundan süzme işlemi hızla sonuçlandırılır.

4. Çözücünün uzaklaştırılması işlemi;

Süzme sonucu elde edilen üründen alçak basınçta alkolün uzaklaştırılmasıyla absöü elde edilir.

Bu dört basamak absölünün genel üretim basamaklarını oluşturur. Ancak bu işlem mum içinde hiçbir kokulu madde kalmayınca kadar tekrarlanır. 6-7 basamakta konkretten alkolde çözünen maddelerin hemen hemen hepsi alınmış olur .

Bu işlemler sırasında oda sıcaklığında ve soğutulduktan sonra yapılan süzme işlemleriyle iki ayrı grup mum elde edilir. Oda sıcaklığında çöken mumlara "direk mum", soğutulunca çöken muma ise "donmuş mum" denir. Bu durum özellikle ağaç likenlerinde gözlenir. Çözücünün belli bir ısıyla uzaklaştırılması işlemi sonucu sıvı bir ürün elde edilir.. Genellikle hafif renkli, kuvvetli kokuya sahip, tamamıyla alkolde çözünen (ve konkretten elde edilen) bu ürüne absölü denir.

Eğer bu ürün konkret yerine ham oleorezinden (rezinoit) elde edilmişse bu ürüne "yıkamış oleorezin (rezinoit)" adı verilir.

Bulgar gül çiçekleri petrol eteriyle ekstre edilip çözücü uzaklaştırılarak konkret elde edilmektedir. Konkretten absölü elde edilirken de, konkret kaynar etanolde çözüldükten sonra 0°C' ye soğutulur. Mumlar çöker ve 0°C'de süzülür. Azot ortamında ve vakum altında alkol uzaklaştırılarak absölü elde edilir (66).

Gül konkret verimi Bulgaristan'da %0.22-0.25 olarak bulunmuş, benzer sonuçların Türkiye ve Fas'ta da elde edildiğine değinilmiştir (67).

400 kg çiçekten 1 kg gül konkreti (%0.25 verim) elde edilmekte, absölü veriminin ise %62-65 arasında değıştiği, nadiren %68'lere çıktığı, Bulgar standartlarında da bu verimin %65-68 olduğu belirtilmiştir (24). Başka bir kaynaktaysa gül çiçeklerinden %0.15 verimle gül konkreti, gül konkretinden de %50 verimle absölü elde edildiğine rastlanmıştır (14).

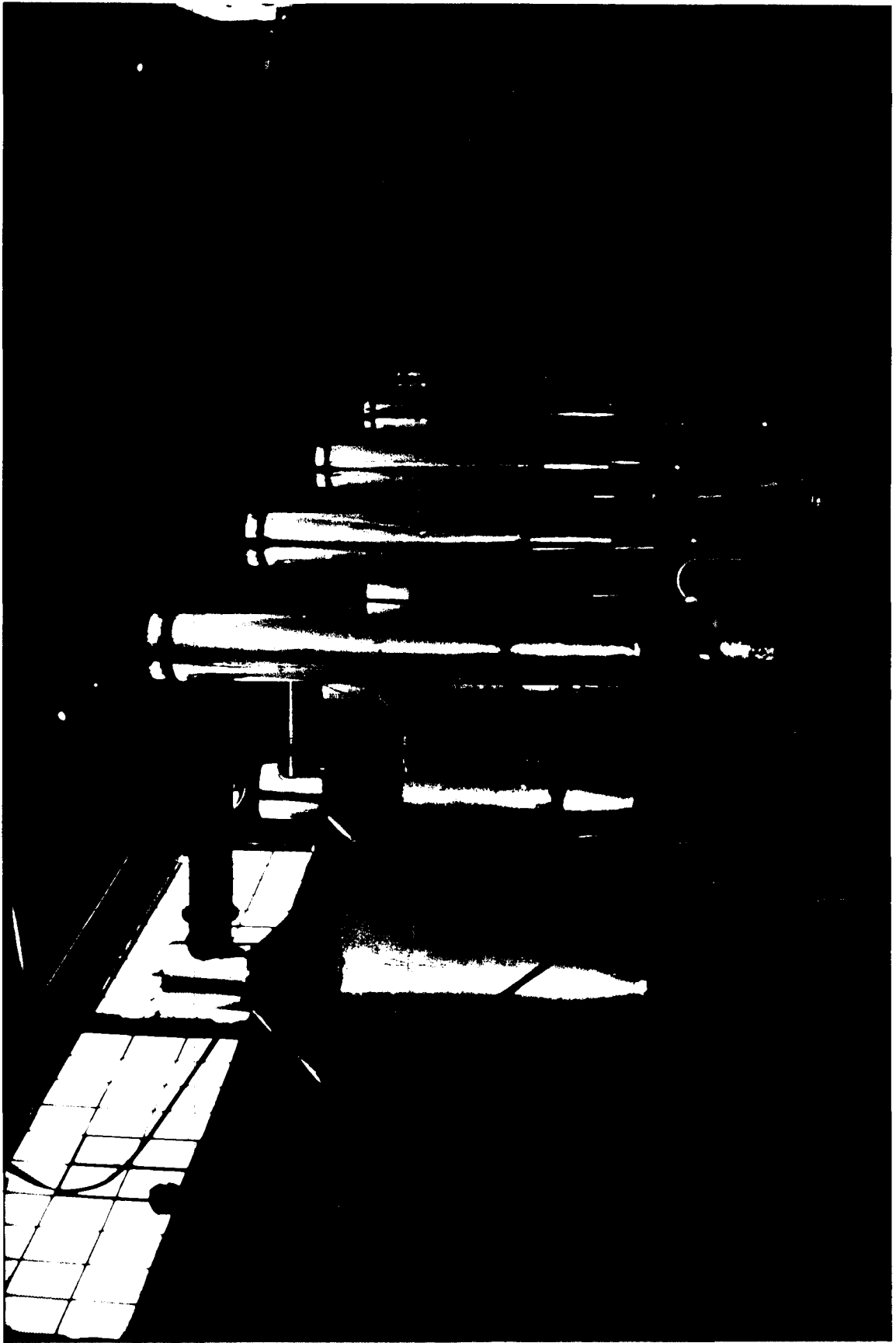
Konkretten elde edilen absölü gül yağının ana maddesi feniletıl alkol'dür ve miktarı %60-75 arasında değışmektedir (68).

Feniletıl alkol suda çözüdüğu için, distilasyonla elde edilen gül yağında feniletıl alkol miktarı düşüktür (3, 11, 65).

Gül yağı ve absölüsü parfümeride çok sık kullanılan koku ham maddeleridir. Gül yağının ana bileşikleri olan ve parfümeri içinde önemli olan bileşikler; sitronellol, geraniol, nerol, linalol, farnesol, feniletıl alkol, geraniol asetat, sitral, öjenol, aldehit C₇, Aldehit C₉, asetaldehit, rose oksit, feniletıl asetat, linalil asetat, geraniol format, α-terpineol ve damaskon'dur (69).

Gül yağı; derin, tatlı, gül çiçeği, sarıcı, absölüsüyse derin, zengin, tatlı, gül baharatlı (rose-spicy), balsı koku özelliklerine sahiptir (64).

Yakın zamanlarda birçok araştırmada aromatik bitkilerin sıvı CO₂ ile ekstraksiyonu ile ürünlerin eldesi yapılmaktadır. Burada elde edilen ürün çok kaliteli bir kokuya sahiptir. Tam anlamıyla uçucu olmayan maddelerden ve çözücüsünden arındırılmıştır (64).



2.13. Gül Yağının Bileşimi

1894 yılında Hesse gül yağı içerisindeki sitronellol'ü buldu. Bu bileşik o zaman "rhodinol" veya "revinol" diye biliniyordu. 1896 yılında Hesse, Erdmann, Bertran ve Gildemeister gül yağı içinde geraniol'ün varlığını tespit ettiler, 1900 yılında; Rojahn, gül yağı içinde feniletil alkolün varlığını bildirdi. Bunu 1903 yılında Walbaum doğruladı. 1949 yılında Naves gül yağı içinde öjenol ve öjenol metil eterin varlığını gösterdi . 1957, 1959 yıllarında Seidl ve Stell rose oksitlerin varlığını gösterdiler. 1961 yılında Naver ve arkadaşları rose oksitlerden cis-rose oksitin yapısını aydınlatmışlar, daha sonra linalol ve nerol oksitlerin varlığını göstermişlerdir (67).

1968'de Peyron ve arkadaşları gaz kromatografisini kullanarak Bulgar gül yağının aşağıdaki bileşiklerini tespit etmişler, fakat yüzdelerini vermemişlerdir (45, 70).

asetaldehit	<i>trans</i> - β - osimen	linalol
etanol	hekzil asetat	benzaldehit
α -pinen	hekzanol	oktanal
kamfen	poropanal	fenilasetaldehit
hekzanal	butanal	geranil asetat
metil heptanon	isopentanal	nonanol
β -pinen	hekzenil asetat	neral
mirsen	rose oksit	geranial
α -terpinen	nonanal	sitronellol
heptanal	linalol oksit	nerol
limonen	heptanol	geraniol
<i>cis</i> - β -osimen	dekanal	β -feniletil alkol

Yine 1968 yılında Peyron ve arkadaşları Fas gül yağının monoterpen hidrokarbon fraksiyonundaki terpen hidrokarbonları tanımlamışlar ve aşağıdaki sonuçları vermişlerdir (45, 70).

α -pinen (%30)	limonen (%1.8)
kamfen (%0.7)	<i>cis</i> - β -osimen (%0.8)
β -pinen (%11)	<i>trans</i> - β -osimen (%2.6)
mirsen (%15)	<i>p</i> -simen (%0.7)
α -terpinen (%1.6)	

Francis ve Allcock 1969'da hibrit Tea rose ("Lady seton") çiçeklerinden geraniol, nerol ve sitronellol'ün β -D-glikozitlerini izole etmişlerdir (45, 71).

Yine 1969 yılında Ohloff ve arkadaşları, Bulgar gül yağında *p*-mentha-1-en-9-al maddesini bulmuşlardır (67).

1970 yılında Demole ve arkadaşları, Bulgaristan gül yağında çok az miktarda bulunan fakat önemli bir koku maddesi olan damaskenon 'un yapısıyla ilgili IR,NMR ve MS çalışmalar yapmışlardır (52).

1972 'de Georgiev ve arkadaşları, ekstraksiyondan önceki fungal fermantasyon işleminden sonra üretilen uçucu yağlar ve ekstraksiyondan önce asit ile işlem gören çiçeklerden üretilen uçucu yağlarla, standart koşullarda üretilen *Rosa damascena* uçucu yağında ki bileşiklerin kimyasal kompozisyonunu karşılaştırmışlardır (45, 72).

1974 de Staikov ve arkadaşları güllerin tomurcuk durumundan (sepaller kapalı) tamamen açma (kırmızı petallerin açık, sarı stamenlerin belirgin hale gelmesi) zamanına kadar geçen dönemde elde edilen yağların bileşimlerinde farklılık olduğunu gözlemişlerdir. Bu çiçeksi gelişme sırasında gül çiçeklerinin içerdiği yağ miktarında ortalama %60 oranında artış gözlenmiştir. Çiçeklerin stamenleri kahverengiye dönmeye ve bazı petallerde renklerini kaybetmeye başlayınca toplam alkol (sitronellol, nerol, geraniol) miktarında azalma gözlemişlerdir. Gül petalleri olgunlaşmaya başlayıp, petallerden 2 veya 3'ü açılmaya başladığı zaman en yüksek yağ verimini elde etmişlerdir (45).

1974'de Karawya ve arkadaşları İTK ve GC kullanarak Mısır, gül yağında aşağıdaki maddeleri bulmuştur (45).

kamfen % 0.43	mirsen % 0.15	fenil etil alkol % 37.93
metil heptenone % 0.20	linalol % 2.20	sitronellol % 12.64
geraniol % 15.81	nerol % 4.06	öjenol % 1.26
β -iyonon % 1.0	farnesol % 6.32	nerolidol % 1.26
fenil asetik asit % 1.36		

İki yıl sonra, 1976'da Masada GC ve GC/MS kombinasyonu ile gül yağında aşağıdaki maddeleri rapor etmiştir (45, 73).

α -pinen	sitronellol
β -pinen	nerol
limonen	geraniol
3-oktanol	feniletil alkol
linalol	metil öjenol
sitronellil asetat	öjenol
karvon	farnesol
neral	

Yine 1976 yılında Nicolov ve arkadaşları Bulgaristan gül yağının kimyasal bileşimini makale olarak yayınlamışlar. Bu çalışmada aşağıdaki maddeleri bulmuşlardır (52).

metanol	asetaldehit	sitronellil asetat	formik asit
etanol	propin aldehit	neril asetat	asetik asit
hekzanol	pentanal	geranil asetat	asetik asit
heptanol	oktanal	linalil asetat	propionik asit
oktanol	nonanal	karvon	butirik asit
nonanol	dekanal	trans-damaskenon	valerik asit
sitronellol	benzaldehit	metil heptanon	kaproik asit
geraniol	fenil asetaldehit	öjenol	proazulen
nerol	sinnamaldehit	metil öjenol	
linalol	salisilik aldehit	α -pinen	
terpinen-4-ol	neral	kamfen	
feniletil alkol	geranial	β -pinen	
farnesol	hekzil asetat	mirsen	

Ayrıca alifatik hidrokarbonların varlığını belirlemiştir.

Aynı sene içerisinde Garnero ve arkadaşları Bulgar, Türk ve Türk köylü gül yağlarının bileşimlerini karşılaştırmışlar, ana bileşik olan sitronellol yüzdesini Bulgar gül yağında %33.40, Türk gül yağında %45.04 ve Türk köylü gül yağında %23.20 olarak bulmuşlardır (3, 24).

Bunu izleyen yıllarda (1977)'de Ohno ve Tanaka gül yağlarındaki oksijenli bileşikleri karşılaştırmış ve bu bileşikleri aşağıdaki Tablo 2.1'de vermiştir (45, 74).

Tablo 2.1. Gül Yağlarının Oksijenli Bileşikleri

Bileşikler	1	2	3	4	5
roz oksit *	0.62	0.10	e	0.07	0.07
linalol	0.20	0.19	0.18	0.06	0.15
neral+sitronellil asetat+geranil format	1.30	0.21	0.24	0.30	0.21
geranial+neril asetat	0.87	0.13	0.08	0.10	0.10
geranil asetat+sitronellol	11.45	9.55	5.71.	9.67	4.52
nerol	7.80	1.23	3.22	1.51	1.78
geraniol	24.25	2.92	4.30	4.20	5.23
benzil alkol	e	e	e	e	e
feniletil alkol	15.85	82.22	83.48	81.08	84.83
metil öjenol	2.93	0.74	0.24	0.60	0.21
öjenol	10.22	0.91	0.39	1.30	0.51
geranik asit	12.49	0.05	0.10	0.15	0.26
benzil benzoat	0.98	e	0.28	e	e

1= Çin gül yağı

2= Bulgar gül yağı

3= Fransız gül yağı (*R.centifolia*)

4= Fas gül yağı

5= Hamanasu gül yağı (*R.rugosa*)

e= Eser (% 0.05'den az olanlar)

*= İzomer yapısı tam olarak aydınlatılmamıştır.

Bir yıl sonra 1978'de Tyutyunnik ve Ponomaryova, yağ içeriğindeki artışın distilasyonla ortaya çıkarılmadan önce gül petallerinin kontrollü fermantasyonu geraniol, feniletil alkol, nerol, sitronellol miktarındaki artışı ve hafif hidrokarbonlardaki benzer azalışları göstermiştir.

Distilasyondan sonra elde edilen Posa'da yapılan asit hidroliz sonucu, gül yağı üretiminin %20-60 arttığı gözlenmiş. Buna da alkol glikozitlerinin neden olduğu tahmin edilmiştir. Fakat yazarlar bu işlemin yağ kalitesini nasıl etkilediği konusunda bilgi vermemişlerdir (45).

1978'de, Mann ve Smith; endüstride "otto of rose" olarak bilinen, su-buhar distilasyonu ile elde edilen gül yağını kullanarak, silikajel kolon kromatografisi ile ayrılan yağ fraksiyonlarının GC/MS analizi sonucunda aydınlattıkları maddeler şunlardır (45, 67).

metil oktanoat	sitronellol
metil nonanoat	nerol
metil sitronellat	geraniol
metil nerat	benzil alkol
metil geranat	fenil etil alkol
metil salisilat	<i>cis</i> -farnesol*
metil tridekanoat	<i>trans</i> -farnesol*
metil pentadekanoat	asetaldehit dietil asetal
metil heksadekanoat	valeraldehit dietil asetal
etil asetat	hekzanal dietil asetal
etil oktanoat	heptanal dietil asetal
etil nonanoat	oktanal dietil asetal
etil dekanoat	nonanal dietil asetal
etil benzoat	sitronellal dietil asetal
etil nerat	dekanal dietil asetal
etil geranat	undekanal dietil asetal
etil salisilat	dodekanal dietil asetal
etil dodekanoat	tridekanal dietil asetal
etil tridodekanoat	öjenol
etil pentadekanoat	α -fenken
etil oktadəkanoat	α -pinen

asetaldehit	β -pinen
hekzanal	kamfen
heptanal	mirsen
oktanal	limonen
nonanal	osimen*
sitronellal	<i>p</i> -simen
benzaldehit	α -terpinen
dekanal	terpinolen
neral	β -karyofillen
geranial	γ -kadinen
undekanal	β -elemen
kuminik aldehit	β -farnesen*
dodekanal	α -humulen
tridekanal	<i>p</i> -etil stiren
tetradekanal	α - <i>p</i> -dimetil stiren
pentadekanal	nonan
heksadekanal	dekan
heptadekanal	undekan
oktadekanal	undekatrin*
metil benzil eter	dodekan
etil neril eter	tridekan
etil geranil eter	trideken*
oktil fenil eter	tetradekan
nonil fenil eter	pentadekan
metil öjenol	heksadekan
trimetil vinil tetrahidropiran	heptadekan
1,4-sineol	heptadeken*
1,8-sineol	heptadekadien*
pinen epoksit*	oktadekan
terpinolen epoksit	oktadeken*
<i>cis</i> -roz oksit	oktadekadien*
<i>trans</i> -roz oksit	nonadekan

nerol oksit*	nonadeken*
geranil oksit	nonadekadien*
benzil asetat	eikosan
benzil propionat	eikosen*
benzil 2- metilbutirat	eikosadien*
benzil izovalerat	heneikosan
benzil valerat	heneikosen*
benzil tiglata	trieikosan
benzil benzoat	trieikosen*
feniletil format	sitronellil format
feniletil asetat	sitronellil asetat
feniletil propionat	sitronellil propionat
feniletil 2- metilbutirat	sitronellil butirat
feniletil izovalerat	sitronellil hekzanoat
feniletil valerat	sitronellil heptanoat
feniletil hekzanoat	sitronellil oktanoat
feniletil benzoat	sitronellil nonanoat
izopropil myristat	sitronellil dekanooat
izopropil palmitat	sitronellil benzoat
hekzil 2-metil butirat	sitronellil nerat
hekzil izovalerat	dihidro- α -terpinil asetat*
oktil benzoat	geranil asetat
tetradakil asetat	geranil propionat
tetradekenil asetat*	geranil hekzanoat
etanol	geranil oktanoat
oktanol	geranil salisilat
linalol	neril asetat
terpinen 4-ol	neril oktanoat
α -terpineol	lavandulil asetat
metil asetat	karvometil asetat

Buna ilave olarak yazarlar yedi metil keton izole etmişlerdir. Bunlardan başlıcaları 2-undekanon ve 2-tridekanon 'dur.

Ayrıca menton, geranil aseton, damaskenon, α -iyonon ve β -iyonon da tanımlanmıştır. Bu çalışmada 174 bileşiğin varlığını bulmuşlar fakat yüzdelerini vermemişlerdir (45).

Bantporpe ve Poots 1979 yılında *R.damascena* çiçeklerindeki geraniolün nerole dönüşümü radyoaktif maddeler kullanarak ispatlamışlardır (45, 75).

1979 yılında Takahashi ve arkadaşları Bulgaristan gül yağında eser miktarda bulunan "mint sülfid" i tanımlamışlardır (45).

1980 yılında, Hadjieva ve arkadaşları GC/MS'de gül çiçeklerinden buhar distilasyonu ile elde edilen Bulgaristan gül yağının kompozisyonunu aydınlatmışlardır (45).

etanol	geraniol
valeraldehit	metil asetat
sikloheptanon	sitronellil asetat
heptenon*	metil 3,7-dimetil-okta-2,6-dionat
hekzanal	feniletil format
hekzenal	öjenol
4-metil pentanol	heptanal
linalil asetat	benzaldehit
geranil asetat	α -pinen
etil öjenol	oktanol
β -borbonen	6-metil-5-hepten-2-on
β -elemen	sabinen
fenil etil asetat	β -pinen
β -karyofillen	mirsen
α -guaien	α -terpinen
<i>trans</i> - β -farnesen	<i>p</i> -simen
α -humulen	limonen
fenil etil propionat	β -osimen*
β -ylangen	γ -3-karen
β -bergamoten*	γ -terpinen
α -farnesen	<i>trans</i> -linalol oksit (furan)
β -himakalen	<i>cis</i> -linalol oksit (furan)

α -farnesol*	linalol
feniletil izovalerat	feniletil alkol
etil laurat	<i>trans</i> -rose oksit
elemol	tujil alkol
γ -kadinol	<i>cis</i> --rose oksit
linoleik asit	sitronellal
linoneik asit	borneol
α -farnesil ester*	terpinen 4-ol
benzil benzoat	α -terpineol
1-oktadeken (dallanmış)*	sitronellol
1-oktadeken	geraniol
feniletil benzoat	nonadekadien*

* çifte bağlarının pozisyonu veya izomerik formları ile karakterize edilememişlerdir.

Aynı yazarlar aynı yağda aşağıdaki maddeleri de belirlemekle beraber teşhisin doğruluğundan emin olamamışlardır (45).

dihidrokarvon	ödesmol	damaskenon	fitol
sinnamil format	linalil geranil eter	humulol	digeranil eter

1982'de Garnero, 1976 yılındaki incelemesine ek olarak Türk gül yağı ile mayıs gül yağının kapiler gaz kromatogramlarını yayınlamıştır (3, 24, 45).

1982 yılında Garnero ve Robertet gül kokusu üzerine çalışmalar yapmışlardır. Gül kokusundan bir çok kimyasal maddenin bir arada oluşunun sorumlu olduğunu, maddelerden bazılarının çok belirgin, bazılarının sa çok hafif hissedilebilir bir koku verdiğini belirtmişlerdir.

Ohloff'a göre Bulgar gül yağının 1957'de belirlenen 39 bileşeninden 9'u kokunun %86'sını oluşturmaktadır. Bu bileşenler, sitronellol (%38), parafinler (%16), geraniol (%14), nerol (%7), feniletil alkol (%3), öjenol metil eter (%3), linalol (%2), etanol (%2), farnesol (%1)'dür. Yine Ohloff'a göre daha sonra Bulgar gül yağı içerisinde bulunan 275 bileşenden miktar olarak önemli olan 14 bileşen, sitronellol (%38), parafinler (%16), geraniol (%14), nerol (%7), feniletil alkol (%2.8), öjenol metileter (%2.4), öjenol (%1.2), farnesol (%1.2), linalol (%1.4), rose oksit (%0.46),

karvon (%0.41), rosefuran (%0.16), β -damaskon (%0.14), β -ionon (%0.03)'dur. Rose oksit, nerol oksit, rosefuran, p-mentha-1-en-9-al, β -iyonon, β -damaskon ve β -damaskenon'un Bulgar gül yağı içerisindeki toplam miktarının %1 kadar olmasına rağmen koku üzerindeki rolünün çok fazla olduğuna değinilmiştir. Parfümcülerin gül yağının içindeki β -iyonon maddesi bulunmadan önce de, bu maddeyi kokusundan dolayı kullandıkları belirtilmiştir (67).

Garnero ve Robertet Türk gül yağında 67 bileşen tespit etmiş ve 12 bileşenin gül yağının %95'ini teşkil ettiğini belirlemişlerdir. Bu bileşikler sitronellol (%45), parafin ve olefinler (%22), nerol (%12), feniletil alkol (%4), öjenol (%2), metil öjenol (%1,5), linalol (%3.5), etanol (%0.5), farnesol (%4), roz oksitler (%1.0) dir.

Yazarlar gül yağının bileşenler arasında özellikle gül kokusu içerenlerin miktarlarının önemli olduğunu, bunların sitronellol, geraniol, nerol, feniletil alkol ve farnesol olduğunu belirtmişlerdir. Bu bileşenlerin, çiçeğin kokusunun güzelliğine ve zenginliğine, gül yağı içerisinde belirli oranda bulunmaları ile sağlayabildiklerine, çok hafif, iz halinde hissedilebilen bileşenin de katkısı ile gül yağının mucizevi kokusunun gerçekleştiğine değinmişlerdir. Roz oksitlerin, β -damaskon ve β -damaskenon'un keşfinin bir büyük adım olduğunu belirtmişlerdir.

Gül yağlarının monoterpenik alkollerce (sitronellol, nerol, geraniol, linalol, metanol, etanol, n-propanol, n-bütanol, n-pentanol, n-hekzanol, β , γ -hekzenol, n-heptanol, n-oktanol, n-nonanol, farnesol, feniletil alkol) zengin olduğu, bunun yanında Bulgar gül yağında düşük oranda aldehitlerin de (etanal, propanal, n-butanal, n-pentanal, izopentanal, n-hekzanal, hekzenal, n-heptanal, n-oktanal, n-nonanal, n-dekanal, sitral, sitronellal, benzaldehit, sinnamik aldehit, salisilik aldehit, p-mentha-1-en-9-al) bulunduğunu, feniletil, sitronellil, neril ve geranil asetatların gül kokusuna zenginlik ve etkinlik verdiğini belirtmişlerdir. Yeni distile edilmiş gül yağının haşlanmış sebze kokusu gibi koktuğunu; bunun da kükürtlü bileşiklerden kaynaklandığını yazmışlardır (67).

1984 'de Kupenov, Bulgar gül petallerinin nerol, geraniol, linalol sitronellol, β -feniletil alkol 'ün glikozitlerini içerdiğini göstermiştir (45).

1984'de Yomogida ve arkadaşları gül yağındaki kükürtlü bileşikleri çalışmışlardır. Bu tarihten önce, sadece dimetil sülfid, dimetil disülfid ve seskiterpen sülfid'in gül yağında ki varlığı rapor edilmişti. Kolon kromatografisi, GC, MS ve NMR kullanarak gül yağında bulunduğu ispatlanan kükürtlü bileşikler Tablo 2.2 'de verilmiştir (45, 76).

Tablo 2.2. Gül Yağında Eser Miktarda Bulunan Sülfür Bileşikleri(ppm)

Bileşikler	Bulgar Gül Yağı	Türk Gül Yağı	Fas Gül Yağı
dimetil sülfid	38	41	2
dipropil sülfid	49	27	124
sesquiterpen sülfid	480	351	120
dibenzotiofen	16	21	10

Aynı yıl, 1984'de Anaç bazı Türk gül yağlarının kimyasal kompozisyonunu aydınlatmıştır. Özet olarak bu sonuçlar Tablo 2.3'de verilmiştir (2, 45).

1986 yılında Mookherjee ve Wilson, gül yağının %86 'sını oluşturan sitronellol (%38), parafin hidrokarbonlar (%16), geraniol (%14), nerol(%7), β -feniletıl alkol (%3), metil öjenol (%3), linalol(%2), etanol(%2), farnesol(%1) ve bu bileşiklerin yanında gül yağında eser miktarda bulunupta, gül karakteristik kokusunu vermede rol oynayan β -damaskenon, β -damaskon, 3- hidroksi- β -damaskenon, roz oksit , nerol oksit'i de çalışmaları sonucunda bulmuşlardır(51).

Tablo 2.3. Türk Gül Yağlarının Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları

Bileşikler	1	2	3
etanol	0.31-0.78	0.00-0.001	0.01-0.05
asetik asit	0.00-0.001	0.003-0.14	0.00-0.003
cis-3-hekzenol	0.11-0.27	0.02-0.05	0.002-0.005
α -pinen + hekzenol	0.58	0.49-0.98	0.89-1.16
kamfen	0.01-0.02	0.005-0.017	0-0.004
mirsen+ β -pinen	0.108-0.12	0.28-0.54	0.48-0.54
limonen	0.014-0.026	0.014-0.044	0.013-0.014
benzaldehit+metil heptenon	0.035-0.042	0.048-0.077	0.03-0.032
oktanol	0.01,0.016	0.02	0.02-0.026
linalol+nonanal+cis-rose oksit	0.73-1.32	2.19-3.14	1.0-1.36
trans-rose oksit	0.08-0.10	0.04-0.08	0.05-0.06
menton+nonanol+dekanal+feniletil alkol	1.30-2.25	0.80-1.29	1.64-2.14
terpinen-4-ol	0.04	0.07-0.31	0.02
sitronellol+nerol	56.69-56.71	48.16-56.26	48.0-48.01
geraniol+neral	8.02-8.16	8.43-14.72	8.38-14.46
geranial+karvon	0.61-0.68	0.34-0.47	0.43-0.55
sitronellil asetat	0.37-0.49	0.44-0.64	0.52-0.70
neril asetat	0.38-0.44	0.46-0.71	0.45-0.54
sinnamaldehit+pentadekan	0.33-0.40	0.29-0.32	0.29-0.34
geranil asetat	0.16-0.32	0.31-1.0	0.55-1.80
β -damaskon	0.25-0.52	0.51-0.61	0.30-0.78
metil öjenol+hegzadekan	2.39-2.81	1.64-2.67	1.70-1.76
β -iyonon	0.05	0.03-0.16	0.036-0.06
heptadekan+heptedeken*	2.29-2.38	2.14-2.53	2.47-3.11
oktadekan+oktadeken*	0.39-0.40	0.36-0.46	0.42-0.47
karışım farnesoller	0.04-0.054	0.07-0.08	0.073-0.074
trans,trans-farnesol	0.2-0.3	0.28-0.45	0.43-0.50
nonadekan+nonadeken*	15.17-15.22	12.49-16.67	16.14-19.26
eikosan+eikosen*	1.07-1.16	0.92-1.10	1.12-1.38
heneikosan+heneikosen*	4.49-4.72	4.0-5.11	5.06-5.94
dokosan	0.16-0.17	0.21-0.24	0.20-0.32
trikosan	0.77-0.08	0.82-1.05	1.01-1.15

1 Gülbirlik 1980 ve 1981 ürünü gül yağları

2 Erçetin 1979, 1980 ve 1981 ürünü gül yağları

3 Gürkan 1981 ve 1982 ürünü gül yağları

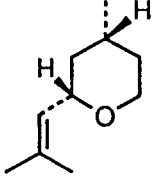
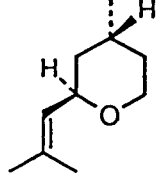
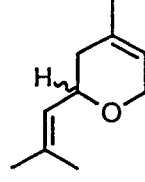
1987'de Kovats gül yağı analiz sonuçlarını yayınlanmıştır. Ekstraksiyon, preparatif GC, kolon kromatografisi, fraksiyonlu distilasyon kullanarak yaptığı çalışmalar sonucunda aydınlattığı maddelerin listesi aşağıdadır (45, 77).

undekan(%0.001)	menthol(%0.008)
dodekan(%0.005)	<i>trans</i> -nerolidol(%0.19)
tridekan(%0.006)	<i>cis,trans</i> -farnesol(%0.15)
tetradekan(%0.006)	<i>trans,trans</i> -farnesol(%1.00)
pentadekan(%0.30)	benzil alkol(%0.01)
heksadekan(%0.05)	2-feniletıl alkol(%1.19)
heptadekan(%1.63)	1,1,3-trimetılbenzil alkol(%0.10)
oktadekan(%0.15)	<i>trans</i> --3-hekzanol(%0.05)
nonadekan(%9.10)	metıl heptanol(%0.02)
eikosan(%0.70)	2-fenıl propanol(%0.08)
heneikosan(%3.00)	2-butanol(%0.0002)
dokosan(%0.07)	asetaldehit(%0.04)
trikosan(%0.50)	tetrakosan(%0.03)
pentakosan(%0.12)	hekzanal(%0.006)
heptakosan(%0.02)	heptanal(%0.03)
mirsen(%0.09)	nonanal(%0.03)
<i>cis</i> -- β -osimen(%0.01)	dekanal(0.005)
<i>trans</i> -- β -osimen(%0.04)	undekanal(%0.01)
α -terpinen(%0.004)	2-metilbutanal(?)(%0.004)
γ -terpinen(%0.02)	3-metilbutanal(%0.004)
terpinolen(%0.02)	neral(%0.01)
limonen(%0.04)	geranial(0.03)
α -pinen(%0.23)	<i>p</i> -mentha-1-en-9-al(%0.008)
β -pinen(%0.04)	benzaldehit(%0.02)
<i>trans</i> -seskimirsen(%0.02)	aseton(%0.003)
<i>trans-trans</i> --seskısitronellen(%0.01)	pentanal(%0.02)
metıl salısilat(%0.01)	2-undekanon(%0.03)
α -humulen(%0.24)	2-tridekanon(%0.02)
β -karyofıllen(%0.49)	menthon(%0.009)
zingiberen(%0.08)	izomenthon(%0.004)
α -ylangen*(%0.01)	metılheptenon(%0.03)
α -guaıen*(%0.16)	<i>trans</i> -geranıl aseton(%0.10)
γ -kadinen(%0.10)	<i>trans</i> -damaskenon(%0.10)
α - <i>p</i> -dimetılstıren(%0.02)	benzil fenıl ester(%0.01)
<i>p</i> --sımen(%0.01)	metıl öjenol(%2.30)
<i>cis</i> --8-heptedeken(%0.14)	<i>trans</i> -anethol(%0.08)

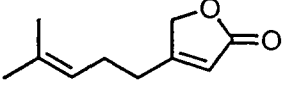
7-heptedeken*(%0.02)	asetaldehit dietil asetal(%0.005)
n- oktadeken(%0.05)	<i>cis</i> --roz oksit(%0.38)
<i>cis</i> --9-nonadeken*(%3.10)	<i>trans</i> --roz oksit(%0.17)
metanol(%0.08)	nerol oksit(%0.09)
ethanol(%1.61)	1.8-sineol(%0.03)
pentanol(%0.02)	2-(3'-metil-2-butenil)-3-metilfuran(%0.01)
hekzanol(%0.19)	neril asetat(%0.07)
heptanol(%0.02)	geranil asetat(%0.68)
oktanol(%0.01)	sitronellil asetat(%0.53)
butanol(%0.003)	2-fenil asetat(%0.05)
dekanol (eser)	metil asetat(%0.01)
2-metil butanol(%0.05)	sitronellil hekzanoat (%0.005)
3-metil butanol(%0.05)	2-fenil hekzanoat(%0.003)
α -pentenol*(%0.02)	etil laurat(%0.03)
geraniol(%15.70)	2-fenil 2-metil-butirat(%0.04)
nerol(%8.70)	benzil tiglalat(%0.20)
sitronellool(%32.00)	2-feniletil <i>trans</i> -geranat(%0.01)
terpinen-4-ol(%0.34)	valerik asit(%0.0007)
α -terpineol(%0.68)	hekzanoik asit(%0.0006)
metil <i>trans</i> geranat(%0.08)	heptanoik asit(%0.002)
metil <i>cis</i> geranat(%0.007)	oktanoik asit(%0.004)
etil benzoat(%0.05)	nonanoik asit(%0.006)
benzil benzoat(%0.05)	dekanoik asit(%0.002)
2-benzil benzoat dibutil ftalat(%0.20)	sitronellik asit(%0.01)
2-feniletil izobutirat(%0.10)	<i>cis</i> -geranik asit(%0.004)
<i>trans</i> -linalol oksit(%0.04)	<i>trans</i> -geranik asit(%0.18)
öjenol(%0.55)	

* izomerik formları karakterize edilememiştir.

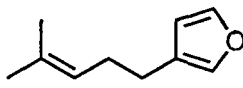
Kovats tarafından zaman zaman yapılan çalışmalar müstakilen yayınlanmamış ancak Ohloff ve Demole 1987'de aşağıdaki çalışmanın Kovats tarafından yapıldığını ve 1962-1967 yılları arasında tamamlandığını rapor etmişlerdir. O zamanda ki ticari değeri nedeniyle bu çalışmanın yayınlanmadan bırakılmasına karar verilmiştir. Bu çalışmanın başlangıç kısmında Ohloff ve Demole, gül yağındaki çeşitli bileşenlerin değerini tartışmışlardır. Şekil 2.12' de görülen maddelerin gülün hoş kokusu için ayrı bir önem taşıdığına bu çalışma ile karar vermişlerdir.

*cis*-rose oksit*trans*-rose oksit

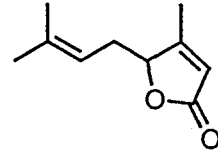
nerol oksit



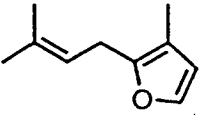
3-(4-metil-3-pentenil)-2-buten-4-olid



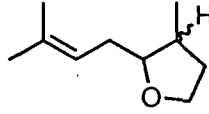
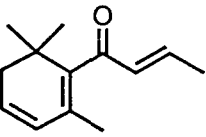
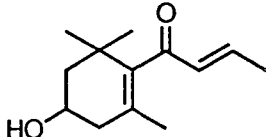
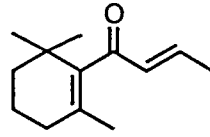
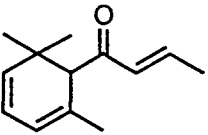
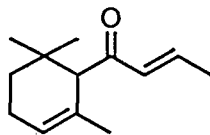
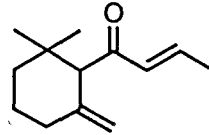
perillen



3-metil-4(3-metil-2-butenil)-2-buten-4-olid



rose furan

*cis* - ve *trans* -2-(3-metil-2-butenil)-3-metil tetrahidrofuran β -damaskenon3-hidroksi- β -damaskenon β -damaskon α -damaskenon α -damaskon γ -damaskon

Şekil 2.12. Gül Yağında Bulunan Bazı Bileşiklerin Formülleri

Araştırmacıların gül yağında 3-hidroksi- β -damaskenon 'nun doğal prekürsör (sentez ön maddesi) olan β -damaskenon'dan on kat daha fazla miktarda bulunmuş olduğunu bildirmesi ilgi çekicidir. Gül yağında β -damaskon konsantrasyonunun % 0.0003 olduğu bildirilmiştir. Ancak bu konsantrasyon 0.009 ppm olan eşik değerini 10.000 lik bir faktör ile aşmaktadır. Son olarak Ohloff ve Demole kokusuz doymamış hidrokarbon olarak (Z)-9-nonadekene nin % 3.0 oranında bulunduğu bildirmişlerdir. Bu madde internal standart olarak yağın mükemmelliği için kullanılabilir. Bunun için yalnız madde izole edilmeli ve C12/C13 oranının izotopik analizi yapılmalıdır. Bu bilgi gül yağının doğallığına yansıtılabilir (45, 78).

1988'de Tucker ve Maciarello *Rosa damascena* kültür güllerinin bileşenlerini belirlerken polar kapiler kolondaki tutunma indeksleri kullanmışlardır. Tablo 2.4'de bu çalışmanın özeti verilmiştir. Şu noktaya dikkat edilmelidir ki gül seralarında yetiştirilen bu güller yağ üretimi için kültüre alınmış güller değildir (45, 79).

Yine 1988 yılında Omata ve arkadaşları gül yağındaki kükürtlü bileşiklerin kromatografik metodlar kullanarak incelemiş ve yayınlamışlardır. Bu bileşiklerden bazıları bilinmekle birlikte yeni bileşiklerde yazarlarca tanımlanmıştır. Bu bileşikler şunlardır (80).

dimetil sülfid	dimetil disülfid
bütil metil sülfid	dimetil trisülfid
heksil metil sülfid	3-(4-metil-3-pentenil)tiyofen
3-metil-2-(3-metil-2-bütenil)tiyofen	mintsülfid izomerleri
3-(4,8-dimetil-3,7-nonodienil)tiyofen	β -mintsülfid
1,2-epitihumulen	4,5-epitihumulen
4,5-epitihokaryofillen	
4-(4-metil-3-pentenil)-1,2-ditiosikloheksen-4-en	

Tablo 2.4. *Rosa damascena* türlerinin uçucu yağlarının kimyasal bileşimi

Bileşikler	1	2	3	4
etanol	-	-	-	e
pentanal	0.03	0.03	0.06	0.06
α -pinen	0.08	-	-	e
β -pinen	0.02	-	-	-
mirsen	0.05	-	0.,02	-0.02
heptanal	0.06	0.03	0.08	0.05
limonen	0.04	-	-	0.02
metil heptanol	-	-	-	0.01
<i>cis</i> --rose oksit	0.20	0.08	0.10	0.05
<i>trans</i> --rose oksit	0.11	0.04	0.07	0.03
nonanal	0.01	0.03	0.04	0.02
dekanal	0.07	0.10	0.11	0.07
linolol	0.23	0.17	0.31	1.00
sitronellil asetat	0.60	0.23	0.22	0.03
neral	0.49	0.19	0.25	0.45
geranial+benzil asetat+sitronellil propionat	0.58	0.36	0.45	0.96
geranil asetat+sitronellol	25.49	14.99	18.99	5.68
nerol	3.80	7.26	9.77	8.73
geranil isobutirat+feniletasetat	4.84	0.24	0.31	0.13
geraniol	17.26	13.89	20.70	32.77
benzil alkol	0.09	0.14	0.46	0-
feniletal alkol+nonadekan	9.09	19.39	13.20	11.57
β -iyonon	0.17	0.12	0.14	0.18
eikosan+metil öjenol	1.93	2.68	1.99	1.44
<i>trans</i> --nerolidol	0.23	0.49	0.26	0.27
heneikosan	11.01	11.38	9.04	5.30
öjenol	0.75	0.27	0.32	0.45

Rosa damascena türleri : 1. "York ve Lancaster", 2. "Trigintipetala", 3. "Prof.Emile Perrot", 4. "Gloire de Guilan", e= eser (%0.01'den az olanlar)

Aynı yıl (1988) Dimov ve arkadaşları gül yağının kimyasal yapısını araştırmışlar ve aşağıdaki maddeleri bulmuşlardır (45).

<i>cis</i> -roz oksit(%0.22)	fenil etil alkol(%0.90)
<i>trans</i> -roz oksit(%0.122)	nonadeken+nonadekan(%15.74)
linalol(%1.86)	eikosan(%1.00)
izoborneol(%0.35)	metil öjenol(%1.44)
β -karyofillen(%0.32)	heneikosan+öjenol(%4.48)
sitronellil asetat(%0.56)	dokosan(%0.40)
neral(%0.51)	farnesol(%1.60)
geranial+neril asetat(%1.26)	trikosan(%0.90)
sitronellol(%22.50)	tetrakosan(%0.25)
geraniol(%22.20)	pentakosan(%0.45)
oktadekan(%0.22)	

1989'da Ackermann ve arkadaşları *Rosa* türleri ile çalışarak geraniol, sitronellol, nerol, linalol ve feniletal alkol yüzdelerini rapor etmişlerdir (45, 81).

Yine 1989'da Akhila ve Thakur, *Rosa damascena*'nın yetiştirilmesi sırasında radyoaktif izleyici kullanarak, geraniol ve nerol'ün (E) ve (Z) izomerlerini araştırmışlardır (45).

1990 yılında Başer, Kürkçüoğlu ve Konur Türk gül yağının üretimi ve özellikleriyle ilgili bir makale yayınlamışlardır. Çalışmalarında köylü ve fabrika üretimi gül yağlarının GC,GC/MS analizlerini yapmış, fiziko-kimyasal özelliklerini belirlemiş ve bileşimini yabancı gül yağlarının bileşimleriyle karşılaştırmışlardır.

Türk gül yağının GC/MS analizi sonucunda belirledikleri 85 bileşikten, yağın %96'sını teşkil eden 68 bileşiği tayin etmişlerdir.

Bu çalışmada köylü yağlarında sitronellol miktarı (%25-39)fabrika yağlarındaki miktara (%30-43) göre düşük bulunmuş, nerol miktarları köylü yağında %7,5-13,4 iken fabrika yağında %4.5-7.8, geraniol miktarıysa köylü yağında %20-30, fabrika yağında ise %8.5-15,5 olarak bulunmuştur.

Sadece bir köylü gül yağında sitronellol miktarı %52.15 gibi yüksek bir değer bulunurken geraniol ve nerol miktarı fabrika gül yağlarındaki gibi %11 ve %5.8 olarak bulunmuştur.

Köylü gül yağlarında feniletıl alkol yüzdesi %1.85-3.55 arasında değişirken, fabrika yağlarında %1.16-2.60, Bulgar ve Hint gül yağlarında ise %0.88 olarak bulunmuştur.

Gaz kromatografik sonuçlar, ana bileşiklerin yüzde miktarları açısından köylü ve fabrika gül yağlarının oldukça farklı karaktere sahip olduğunu , köylü gül yağlarının Bulgar gül yağına benzerliğine dikkat çekilmiştir.

Taze ve fermente güllerin 1. ve 2. yağları, laboratuvar ve endüstriyel ölçekte çalışmalar yapılarak elde edilmiş, GC analizleri yapılmıştır. Analiz sonucuna göre: ana madde olarak bulunan sitronellol yüzdesi 1. yağlarda, 2. yağlardakine nazaran daha düşük bulunurken, fermente gül yağında nispeten daha fazla olarak bulunmuştur (5, 6).

1991 yılında Omata ve arkadaşları Bulgar Gül yağındaki 16 kükürtlü bileşiğin yapısını aydınlatmışlardır (51, 82).

1992 yılında Başer, Isparta yöresinden temin edilen 1987, 1989 ve 1990 yılı ürünü 14 köylü gül yağı, 1986-1990 yılı ürünü 20 fabrika gül yağı, laboratuvar ve pilot ölçekte elde edilen taze ve fermente çiçek birinci ve ikinci yağlarıyla çalışmalar yapmış, Türk gül yağının GC ve GC/MS analizi sonucunda yağın % 96'sını oluşturan 68 bileşiği tanımlamıştır. 1990 ürünü köylü ve fabrika gül yağlarında bulunan bileşenler ve yüzdeleri aşağıda Tablo. 2.5'de verilmiştir. Laboratuvar ve pilot ölçekte taze ve fermente çiçeklerden elde edilen birinci ve ikinci yağların içerdiği bileşenler ve yüzdeleri Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.5. Türk Gül Yağının Bileşimi

Bileşikler	Z.Konur	Köylügülyağı	Z.Konur	Gülbirlik	E.Erçetin	M.Gürkan
	1987	1990	1989	1990	1990	1990
aseton	e	0.011	0.022	0.016	0.041	0.025
etil asetat	0.028	0.040	0.356	0.096	0.125	0.146
etanol	0.419	0.772	5.182	2.310	2.532	4.337
pentanal	-	0.017	0.084	0.143	0.057	0.088
2-butanol	-	0.06	0.013	0.019	0.025	0.019
α -pinen	0.086	0.084	1.071	0.546	0.628	0.416
isobutanol	-	0.016	0.024	0.079	0.062	0.075.
β -pinen	0.018-	0.024	0.217	0.142	0.155	0.104
sabinen	-	0.009	0.085	0.051	0.047	0.037
1-butanol	-	0.006	0.012	0.009	0.018	0.010
2-propen-1-ol	-	-	-	0.008	0.007	0.009
mirsen	0.065	0.063	0.453	0.283	0.285	0.183
α -terpinen	-	0.006	0.026	0.019	0.006	0.006
heptanal	-	0.035	0.146	0.203	0.075	0.125
2-metil-1-butanol	0.061	0.120	0.166	0.347	0.013	0.393
1,8 sineol	-	0.018	0.1013	0.014	-	0.009
2-hekzenal	-	-	0.011	-	-	-
2-amilfuran	-	-	-	-	-	0.007
(Z)- β -osimen	-	0.005	0.012	-	-	0.006
1-pentanol	-	0.064	0.103	0.111	0.089	0.107
γ -terpinen	-					
(E)- β -osimen	-	0.008	0.036	0.025	0.012	0.018
p-simen	-	0.012	0.028	0.025	0.068	0.015
terpinolen	-	0.006	0.029	0.019	-	0.013
(E)-3-hekzen1-ol	-	-	0.009	-	-	-
6-metil-5-hepten-2-on	-	0.035	0.019	0.047	0.040	0.030
cis-roz oksit	0.404	0.431	0.570	0.747	0.621	0.706
trans-roz oksit	0.078	0.111	0.178	0.194	0.158	0.199
(Z)-3-hekzen-1-ol	0.040	0.061	0.036	0.049	0.050	0.041
benzil metil eter	-	-	e	-	-	0.008
nonanal	-	0.026	0.076	0.089	0.039	0.081
6-metil-5-hepten-2-ol	-	0.019	0.020	0.022	0.023	0.021

sitronallal	-	-	-	-	-	-
pentadekan	0.184	0.225	0.270	0.349	0.425	0.377
benzaldehit	0.034	0.053	0.048	0.108	-	-
linalol	1.138	1.422	0.530	1.249	1.148	0.812
α -guaien	0.381	0.543	0.930	1.179	0.945	0.833
terpinen-4-ol	0.308	0.358	0.299	0.369	0.451	0.271
hekzadekan	0.060	0.041	0.076	0.061	0.072	0.069
sitronellil format	0.036	0.044	0.029	0.036	0.223	0.027
sitronellil asetat	0.151	0.189	0.322	0.360	0.317	0.292
α -humulen	0.479	0.520	0.677	0.729	0.718	0.628
neral	0.367	0.561	0.423	0.536	0.457	0.723
α -terpineol	0.284	0.327	0.153	0.299	0.320	0.184
γ -muurolen	0.364	0.511	0.635	0.902	0.476	0.708
γ -guaien	1.647	0.214	0.361	0.525	0.387	0.349
heptadekan		0.822	1.642	1.079	1.449	1.179
geranial	1.020	0.952	0.633	0.930	1.009	0.926
heptadeken		0.102	0.256	0.129	0.186	0.140
geranil asetat	1.519	1.598	0.923	1.215	1.194	0.668
sitronellol	26.740	32.863	36.439	42.436	35.832	43.545
nerol	9.722	10.586	5.362	6.249	6.195	5.266
oktadekan	0.813	0.231	0.158	1.255	1.027	1.210
2-feniletil asetat		0.847	0.951	0.567		
geraniol	24.105	25.834	11.090	12.360	13.447	10.182
feniletil alkohol	3.450	2.918	1.877	1.432	1.989	1.078
nonadekan	7.720	5.287	9.834	7.692	8.379	8.217
cis-9-eikosan*	2.296	1.670	2.729	2.189	2.994	2.331
metil öjenol	1.861	2.436	3.342	2.485	2.607	3.099
eikosan	2.373	0.430		0.765	0.869	0.786
(E)-9-eikosen	0.111	-	0.126	0.127	0.445	0.122
(Z)-nerolidol	0.060	-	0.082	0.058	0.132	0.054
heneikosan	1.920	0.554	3.278	2.745	2.603	0.079
(E)-5-eikosan	0.100	0.016	0.108	0.083	0.147	0.102
öjenol	1.517	1.232	1.266	0.509	0.354	0.563
dokosan	-	0.082	0.064	0.070	0.055	0.104
trikosan	0.329	0.206	0.688	0.500	0.408	0.623
(E,E)-farnesol	0.753	0.693	0.427	0.332	0.426	0.381

Tablo 2.6. Taze ve Fermente Gül Çiçek Yağlarının Bileşimi

Bileşikler	Clevenger				Fabrika				
	Taze çiçekler		Ferm. çiçekler		Taze çiçekler		Ferm. çiçekler		Eğilim*
	1.yağ	2.yağ	1.yağ	2.yağ	1.yağ	2.yağ	1.yağ	2.yağ	
total terpenler	0.63*	0.85	0.29	0.69	3.86	0.27	1.78	0.33	Az
nonanal	0.04	-	-	0.03	-	0.04	0.07	0.05	Ar
linalol	0.24	0.55	0.56	1.06	0.20	1.23	0.40	1.62	Ar
sitronellil format	0.31	0.06	0.31	0.08	0.80	0.19	0.80	0.19	S
sitronellil asetat									
α -terpineol	0.67	0.41	0.16	0.28	0.03	0.03	0.05	0.35	D
geranil asetat	4.61	0.36	0.25	0.11	2.67	0.23	0.35	0.16	Az
sitronellol	21.79	47.11	34.87	65.49	29.60	50.90	37.26	58.85	Ar
nerol	8.15	7.53	6.77	4.57	2.58	3.90	1.55	5.36	Az
geraniol	16.00	16.55	11.01	7.63	4.22	7.10	2.49	8.58	Az
feniletil alkol	1.48	4.40	2.04	5.13	0.67	1.15	0.82	1.77	Az
(E.E)-farnesol	1.44	0.26	0.53	0.08	0.44	0.19	0.30	0.14	Ar
sitronellol/geraniol	1.36 ⁺	2.85	3.17	8.58	7.01	7.17	14.96	6.86	Ar

* % relatif + oran

** Ar: Artış, Az: Azalış, S: Stabil, D: Değişken

Yazarın 14 köylü gül yağı ve 20 fabrika gül yağı ile yaptığı çalışmalar sonucunda elde ettiği ana maddeler aşağıdaki Tablo 2.7'de görülmektedir.

Tablo 2.7. Köylü ve Fabrika Gül Yağları Analiz Sonuçları

Bileşikler	14 örnekte köylü gül yağı (1987-1990)	20 örnekte Fabrika gül yağı (1986-1990)
etanol	0.00-1.67*	0.50-5.18
total terpenler	0.15-1.31	0.80-2.71
nonanal	0.00-0.04	0.03-0.09
linalol	0.85-2.01	0.53-1.27
sitronellil format	0.19-0.34	0.24-0.54
sitronellil asetat		
α -terpineol	0.20-0.53	0.13-0.46
geranil asetat	0.74-2.54	0.55-1.67
sitrenellol	25.04-38.97	30.67-45.83
nerol	7.50-13.96	4.52-8.89
geraniol	20.05-31.80	8.50-16.65
feniletil alkol	1.85-3.55	1.16-2.60
metil öjenol	1.40-2.67	1.93-3.37
(E.E)-farnesol	0.43-1.32	0.24-0.64
stearoptenler	12.20-19.83	14.00-25.96
sitronellol/ geraniol	0.83-1.92	2.30-4.84

*relatif %GC'e göre

Ayrıca yazar yağların koku analizlerini de rapor edilmiş, yağların bileşenlerinde ki herhangi bir değişimin, yağların tipik koku karakterlerinde değişime neden olduğunu belirtmiştir.

Gül yağının temel gül karakterinin sitronellol içeriği ile belirlendiğini, sitronellol miktarının köylü yağlarında (%25-39), fabrika yağlarında ki (%31-43) değerden düşük olduğunu göstermiştir. Daha yüksek sitronellol içeriğinin eşit miktarda geraniol'le bir araya geldiğinde tatlılık ve ana kokuyu arttırdığına, bunun aksine geraniol düşük olduğu zaman ana koku ve tatlılığın kalıcı olduğuna değinilmiştir. Köy yağlarının içerdiği geraniol miktarı %20-32 bulunurken fabrika yağlarında bu değer %8.5-16.65 arasında değiştiği, bazı köy yağlarında geraniol

içeriğinin sitronellol içeriğinden daha yüksek olduğu, bu durumda da gül karakteri kalıcı olurken yağın istenmeyen yeşil bir karakter kazandığı ifade edilmiştir.

Köy yağlarında nerol miktarının %7.5-12.0 arasında, fabrika yağlarında %4.52-8.89, farnesol miktarının köy yağlarında %0.43-1.32, fabrika yağlarında %0.24-0.64 arasında olduğu, daha yüksek farnesol içeriğinin çiçeksi karakterin güçlenmesine neden olduğu belirtilmiştir. Nerol'ün sadece gül karakterini arttırmadığı, aynı zamanda tazelik karakteri de verdiği, fakat geraniol içeriğinin düşük olduğu durumda nerol'ün tazelik karakteri çok az narenciye karakteri olarak ortaya çıkarttığı, geraniol içeriği yüksek olduğu zamansa sitronellol, geraniol, farnesol ve nerol'ün kombinasyonu ile kuvvetli, tatlı, çiçeksi, taze ve gül karakterine sahip olduğundan bahsedilmiştir. Bu koku tanımlaması geraniol içeriği düşük olduğu zaman değişir ve bu durumda da gül yağının tam koku profilinde nerol'ün narenciye karakteri oluşur.

Benzer olarak gül yağı içerisinde geraniol asetat'ın var oluşu gül yağına üst koku ve tazelik karakterini verir. Gül yağı içerisindeki geraniol içeriği yüksek olduğunda üst kokuyu tazelik karakteri oluşturur. Fakat, her nasılsa geraniol içeriği düşük olduğu zaman geraniol asetat narenciye karakterini ön plana çıkartır. Narenciye karakteri veren nerol, geraniol ve geraniol asetat'tır. Fabrika yağlarında geraniol asetat içeriği (%0.55-1.67), köylü yağlarından (%0.74-2.54) daha düşüktür.

Gül yağının tipik kuvvetli, tatlılık ve gül karakterlerinin tümü içerdikleri monoterpen hidrokarbonlar, nonanal, linalol, sitronellil format ve sitronellil asetat ile tanımlanır.

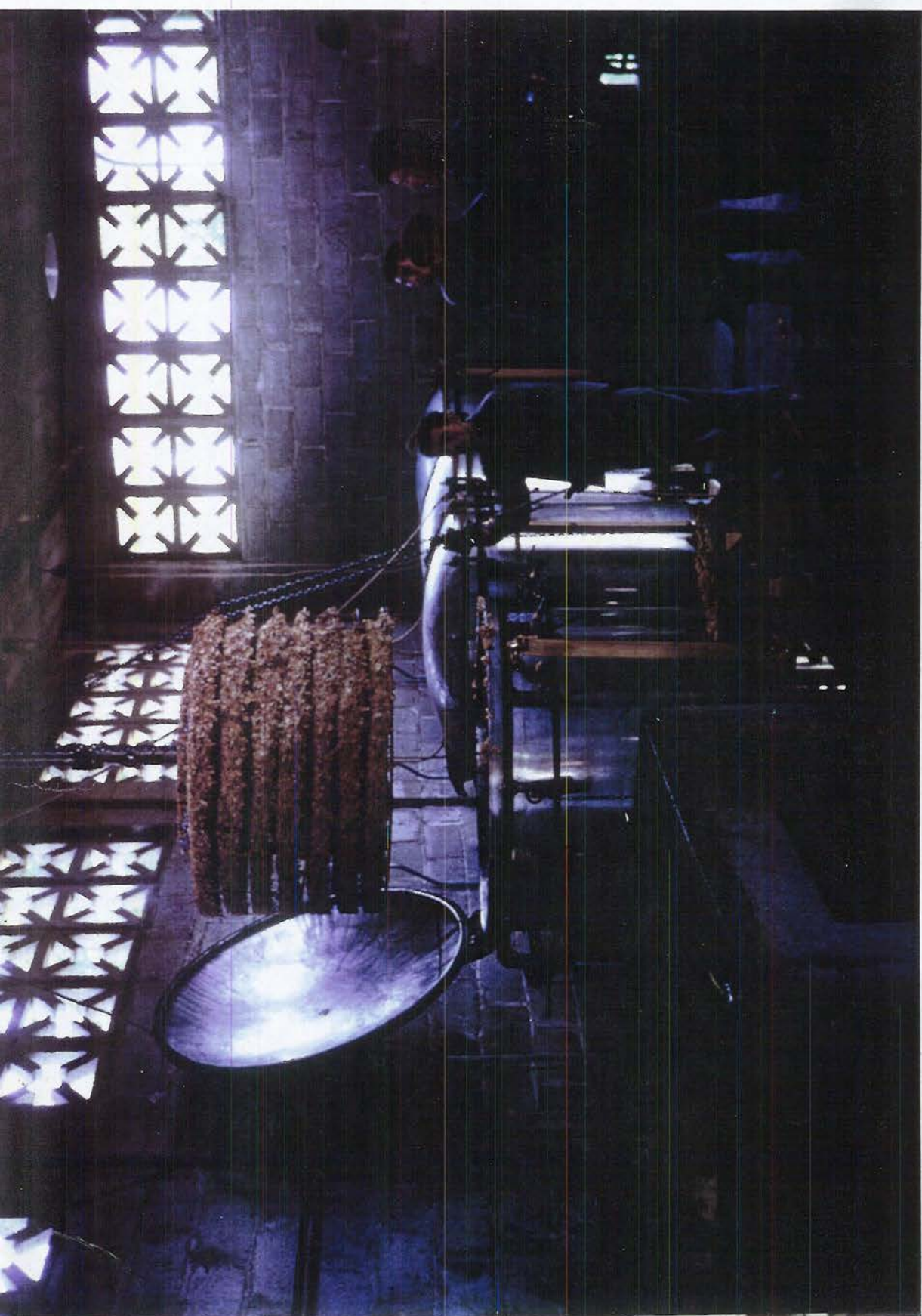
Köylü yağlarında toplam monoterpen hidrokarbon içeriği (%0.15-1.31), fabrika yağlarından (%0.80-2.71) düşüktür. Buna ilave olarak nonanal içeriği benzer olarak fabrika yağlarında %0.03-0.09'ken, köylü yağlarında (%0.00-0.04) oldukça düşüktür. Sitronellil format, sitronellil asetat içeriği köylü yağlarında %0.19-0.34, fabrika yağlarında %0.24-0.54 arasındadır. Linalol'se köylü yağlarında (%0.85-2.01), fabrika yağlarında ki miktardan (%90.53-1.27) daha yüksektir.

Geraniol ve sitronellol açısından zengin fakat monoterpen hidrokarbon, nonanal, linalol, sitronellil asetat ve sitronellil format içeriği düşük olan yağ zayıf üst koku (top note) eğilimine sahip olur. Sitronellil format ve sitronellil asetat üst koku içerisinde tipik taze gül karakterini oluşturur. Aynı zamanda monoterpen hidrokarbonlar ve nonanal, bileşenler tarafından öne çıkarılır. Üst kokunun kuvvetli ve çiçeksi karakteri linalol oranından etkilenir. Daha yüksek linalol içeriği üst kokunun çiçeksi karakterini artırır.

Türk gül yağı içerisindeki etanol miktarı geniş aralıklarda değişmesine rağmen etanol, gül yağının doğal bileşeni olarak kabul edilmiştir. Genelde köy yağları düşük miktarda etanol (%0.00-1.67) içerirken, fabrika yağlarının etanol içeriği (%0.5-5.2) arasında değişmektedir. Yüksek etanol içeriği, işlem sırasında fazla miktarda fermente

güllerin kullanıldığını ortaya çıkartmaktadır. Diğer yandan köylü yağlarında, hemen distilasyon işlemi yapıldığı için etanol içeriği düşük olmaktadır. Yüksek etanol içeriği istenen bir durumdeğildir (4).

1994 yılında A.Bayrak ve Akgül'ün, *R.damascena* taze ve fermente gül yağlarının kimyasal bileşimi üzerinde TBAM'da yaptırıldıkları çalışmada ve toplam 68 bileşen teşhis edilmiştir. Yağların yaklaşık % 88-98'ini oluşturan bu bileşiklerden sitronellol, nerol, geraniol, etanol, nonadekan, heneikosan ve 1-nonadeken'i rapor etmişlerdir . Makale metni içerisindeki tutarsız ifadeler bu çalışma hakkında daha fazla bilgi vermeyi engellemiştir (83).



2.14. Gül Konkreti ve Absolüsünün Bileşimi

1967'de Stoianova Ivanova ve Mlandenova gül mumunun bileşimini saptamışlardır. Hidrokarbonlara ilave olarak konkrerin serbest asitler ve ketonlar da içerdiğini tespit etmişlerdir. 1967 de Stoianova Ivanova ve arkadaşları gül konkretinde karbonil bileşenlerini bulmuşlardır (45).

Yine aynı yıl (1967'de) Stoianova-Ivanova ve arkadaşları gül konkret mumunda bulunan karbonil bileşikleri üzerinde çalışmışlardır (45).

1968'de Stoianova-Ivanova ve Mlandenova gül konkretinde aydınlatabildikleri asitlerin listesini aşağıda Tablo 2.8 'de vermişlerdir (45).

Tablo 2.8. Gül Konkretinde Bulunan Asitler

Asit Karbon No	% Miktar
C ₁₀	0.7
C ₁₂	1.0
C ₁₃	0.5
C ₁₄	3.7
C ₁₅	0.5
C ₁₆	21.4
C ₁₇	0.2
C ₁₈ *	20.7
C ₁₉	eser
C ₂₀	15.3
C ₂₁	1.3
C ₂₂	10.3
C ₂₄	2.2

* doymamış asit.

1969 yılında Wollrab, silikajel kolon kromatografisi, iyon değiştirici kromatografi ve preparatif İTK kullanarak gül konkretinin oksijenli bileşiklerini geniş gruplara ayırmışlar ve GC/MS analizleri sonucunda Tablo 2.9'daki değerleri bulmuşlardır (45).

Tablo 2.9. Gül Koncretinde Bulunan Bileşikler

Karbon no	Parafinler	Sekonder alkoller	primer alkoller		asitler	
			serbest	bağlı	serbest	bağlı
14	-	-	-	-	5.5	0.8
15	-	-	-	-	3.8	-
16	-	-	1.1	0.4	45.2	6.2
17	-	-	-	0.1	2.2	0.7
18	0.1	-	-	0.5	6.5	4.1
19	2.6	-	-	0.1	0.8	0.4
19*	-	-	-	-	1.1	-
20	0.4	0.3	4.2	14.2	4.6	36.5
21	3.6	0.3	1.0	0.6	1.2	1.3
22	0.2	0.8	17.4	32.8	3.8	35.0
22*	-	-	-	-	7.9	-
23	2.9	0.8	0.9	0.5	0.8	0.8
24	0.3	1.3	16.5	32.7	4.4	8.2
25	2.6	0.7	1.5	0.6	0.8	1.5
26	0.6	0.6	14.8	11.0	3.1	2.5
27	17.7	0.7	2.1	0.2	0.5	0.4
27*	-	-	0.5	-	-	-
28	2.3	0.3	20.8	4.6	4.9	1.3
29	21.0	2.1	2.8	0.2	0.2	-
30	1.3	0.6	10.8	1.5	2.7	-
31	32.8	88.4	1.5	-	-	-
32	0.8	1.3	4.1	-	-	-
33	10.6	1.8	-	-	-	-

* Dallanmış zincir

1970'de Stoianova-Ivanova, Bulgar gül konkriti üzerinde yaptıkları araştırmalarında primer ve sekonder alkollerin homolog serisinden C₁₅-C₃₃ serisini bulmuşlardır. Yazarlar primer alkollerden C₂₁-C₂₉ azalırken çiçeklerin gelişimi süresince C₂₀-C₃₀ nın arttığını göstermişlerdir (45).

1970'de Stoianova-Ivanova ve Mladenova gül konkritinin %1.63 oranında doymamış asit , %1.71 oranında ise doymuş asitl içerdiğini bulmuşlardır.

Aynı çalışmada gül konkritinde bulunan başlıca doymamış asitlerden oleik, linoleik ve linolenik asitlerinin oranı 63:46.6:47.1'dir. Doymuş asit olan palmitik asit konkrette %0.87 olarak bulunmuştur (45, 70, 71, 84).

1972 'de Georgiev ve arkadaşları, ekstraksiyondan önceki mantar fermentasyon işleminden sonra üretilen uçucular ve ekstraksiyondan önce asit ile işlem gören çiçeklerden üretilen uçucularla, standart koşullarda üretilen *Rosa damascena* uçucu bileşiklerinin kimyasal kompozisyonunu karşılaştırmışlardır (45, 72).

1974 yılında Stoianova-Ivanova gül konkriti mumundaki doymuş zincirli alifatik hidrokarbonlardan C₁₁-C₃₃, doymamış düz zincirli alifatik hidrokarbonlardan C₁₃-C₃₁ ve bazı monoterpen hidrokarbonların (α -pinen %0.5, kamfen %0.2, sabinen %0.5, limonen %0.5, b-fellandren %1.5, g-terpinen %1.2) olduğunu rapor etmişlerdir.

Dallı zincirli doymamış bileşikler (C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₇, C₁₉, C₂₇, C₃₀) ve dallı zincirler doymuş hdrokarbonları (C₁₂, C₁₄, C₁₅, C₂₉) da bulmuşlardır. Yazarlar mum'da ki asit içeriğini de test etmişler, C₉-C₃₀ ve C₃₂ doymuş düz zincirli yağ asitleri, C₉-C₁₅, C₁₈-C₁₉, C₂₃, C₂₅, C₂₇ ve C₂₉ doymuş dallı zincirli yağ asitleri ve C₁₆ ve C₁₈ doymamış düz zincirli yağ asitlerini aydınlatmışlardır (45, 66).

1974 yılında Hadjieva ve arkadaşları gül konkritindeki mumları çalışmışlardır. Alumina kolon kromatografisi kullanarak sabunlaşmayan mum'dan lakton fraksiyonunu izole etmişler (45).

Topalov 1973'de, Mladenova ve arkadaşları da 1983 yılında Bulgaristan'ın Sozopol kasabasında bulunan ve literetürlerde "Damask Rose" olarak tanımlanan gülü morfolojik ve anatomik olarak incelemişler, Bulgaristan'da ticari amaçla yetiştirilen *Rosa damascena* var. *trigintipetala* (Kazanlık gülü) ile "Damask Rose" arasında farklılıklar bulmuşlardır. Mladenova ve arkadaşları her iki gül konkritinde kimyasal yapısını araştırmışlar ve bunları aşağıdaki Tablo 2.10 ve 2.11'de vermişlerdir (45).

Tablo 2.10. Kazanlık Gül Konkretinde Bulunan Bileşikler

Karbon no.	Alkanlar ¹	Alkenler ¹	Alka- dienler ²	Ketonlar ³	Aldehitler	Sekonder Alkoller ⁴	Primer Alkoller	Serbest Asitler ⁵
12	-	-	3.2	-	-	-	-	2.7
13	-	-	4.5	-	-	-	-	0.6
14	-	-	4.5	-	-	-	-	0.9
15	-	-	3.1	-	-	0.1	-	-
16	-	-	4.6	-	-	0.4	-	23.5
17	0.6	-	3.1	0.4	-	1.0	-	0.6
18	-	-	1.1	0.2	-	0.8	-	9.8
18:1	-	-	-	-	-	-	-	1.7
18:2	-	-	-	-	-	-	-	12.2
18:3	-	-	-	-	-	-	-	12.4
19	18.4	3.0	14.2	3.4	-	1.8	0.5	0.7
20	2.2	0.3	2.9	1.0	-	1.2	3.9	2.4
21	17.3	3.2	6.9	2.9	2.7	2.2	2.1	0.6
22	0.8	0.4	0.7	1.0	10.0	3.9	20.9	2.4
23	12.6	6.0	4.7	2.3	26.1	4.0	1.4	0.3
24	0.6	1.3	1.0	1.2	22.2	4.9	13.1	1.1
25	6.8	9.6	6.0	2.4	9.2	4.6	1.1	-
26	0.7	1.9	1.3	2.2	5.7	4.9	12.5	0.3
27	18.9	24.5	8.2	6.8	-	5.2	1.5	-
28	1.1	3.7	2.3	2.8	10.2	4.7	17.7	-
29	11.3	34.8	9.3	8.3	-	5.2	1.4	-
30	-	0.8	1.1	2.8	10.0	3.4	9.5	-
31	8.8	8.5	2.8	55.5	-	50.0	-	-
32	-	-	-	2.6	4.0	0.3	-	-
33	-	2.1	0.8	3.2	-	1.8	-	-
34	-	-	-	1.2	-	-	-	-
35	-	-	-	0.8	-	-	-	-
β -amirin	-	-	-	-	-	-	3.4	-
α -amirin	-	-	-	-	-	-	11.1	-

1. Stoianova-Ivanova (1979)

2. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1971)

3. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1969)

4. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1970)

5. Stoianova-Ivanova ve Mladenova (1970)

Tablo 2.11. Damask Gül Konkretinde Bulunan Maddeler

Karbon no.	Alkanlar ¹	Alkenler ¹	Alka- dienler ²	Ketonlar ³	Aldehitler	Sekonder Alkoller ⁴	Primer Alkoller	Serbest Asitler ⁵
12	-	-	-	-	-	-	-	0.3
13	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	1.1
15	-	-	-	-	-	-	-	0.8
16	-	-	-	-	-	-	0.4	28.1
17	-	-	-	-	-	-	0.3	0.8
18	-	-	-	-	-	-	0.4	10.4
18:1	-	-	-	-	-	-	-	2.6
18:2	-	-	-	-	-	-	-	21.1
18:3	-	-	-	-	-	-	-	14.1
19	10.4	1.3	-	-	-	-	-	-
20	1.4	-	-	-	-	0.3	3.4	11.5
21	14.4	2.4	-	-	2.7	1.0	0.9	0.2
22	0.6	-	-	-	10.0	1.1	12.8	5.9
23	11.3	6.8	-	-	26.1	3.6	1.3	0.7
24	0.8	0.9	-	-	22.2	4.5	18.7	2.1
25	8.5	8.8	-	-	9.2	1.5	1.2	-
26	1.4	1.8	-	-	5.7	4.1	15.9	-
27	29.7	36.7	-	-	-	3.1	1.9	-
28	2.7	2.7	-	-	10.2	28.8	24.4	-
29	10.2	24.5	-	-	-	3.4	1.5	-
30	-	0.9	-	-	10.0	30.7	5.5	-
31	7.1	8.7	-	-	-	0.7	-	-
32	-	-	-	-	4.0	12.1	-	-
33	1.5	4.5	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-
β -amirin	-	-	-	-	-	-	2.3	-
α -amirin	-	-	-	-	-	-	9.2	-

1. Stoianova-Ivanova (1979)

2. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1971)

3. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1969)

4. Stoianova-Ivanova ve arkadaşları (1970)

5. Stoianova-Ivanova ve Mladenova (1970)

1974 yılında Stoianova Ivanova ve Mladenova, Bulgar gül konkretinde β -feniletil alkol ve benzoik asiti karakterize etmişler (45, 85).

Aynı yıl Garnero (1976), Bulgaristan gül absolü ve yağının kimyasal bileşimini makaleler halinde yayınladı (45, 86).

1977 yılında Watanabe ve arkadaşları Bulgaristan gül konkretinin kimyasal kompozisyonunu modern analitik teknikler kullanarak aydınlatmış ve aşağıdaki maddeleri rapor etmiştir (45, 67).

α -pinen	geranil asetat
β -pinen	hekzanol
mirsen	linalol
γ -terpinen	terpinen-4-ol
p-simen	sitronellol
α -kopaen	nerol
β -bourbonen	geraniol
β -karyofillen	benzil alkol
α -humulen	feniletil alkol
germakren-D	farnesol
dodekan	sitronellil format
tridekan	sitronellil asetat
tetradekan	sitronellil kaproat
pentadekan	sitronellil kaprilat
hegzadekan	sitronellil kaprot
heptadekan	sitronellil laurat
oktadekan	sitronellil myristat
nonadekan	sitronellil palmitat
eikosan	sitronellil stearat
heneikosan	sitronellil benzoat
dokosan	neril asetat
trikosan	neril laurat
1-pentadeken	geranil asetat
1-hekzedeken	geranil kaprat
1-heptadeken	geranil laurat
1-oktadekan	geranil myristat
1-nonadeken	geranil palmitat

1-enikosan	geranil stearat
1-heneikosan	geranil benzoat
heptanal	feniletıl format
oktanal	feniletıl asetat
nonanal	feniletıl kaprilat
dekanal	feniletıl kaprat
undekanal	feniletıl laurat
tridekanal	feniletıl myristat
tetradekanal	feniletıl palmitat
pentadekanal	feniletıl stearat
heksadekanal	feniletıl tıglat
heptadekanal	feniletıl benzoat feniletıl fenilasetat
oktadekanal	etil laurat
nonadekanal	etil myristat
ekosanal	etil palmitat
dokosanal	etil linoleat
trikosanal	etil benzoat
tetrakosanal	myristil asetat
pentakosanal	myristil kaprilat
heksakosanal	myristil pelargonat
heptakosanal	setil asetat
oktakosanal	setil kaprilat
nonakosanal	setil pelargonat
dotriakontanal	setil kaprat
benzaldehit	metil geranat
neral	<i>cis</i> -roz oksit
fenilasetaldehit	<i>trans</i> -roz oksit
geranial	nerol oksit
farnesal	karyofillen oksit
metilheptenon	geranik asit
2-tridekanon	
metil öjenol	
öjenol	

Yazarlar mum fraksiyonunun alkol ve asit içeriğini de test etmişler ve aşağıdaki maddeleri bulmuşlardır.

kaprilik asit	oktakosanoik asit
pelargonik asit	nonakosanoik asit
kaprik asit	trikontanoik asit
undekanoik asit	henetriakontanoik asit
laurik asit	dotrikontanoik asit
tridekanoik asit	tetradekanol
myristik asit	pentadekanol
pentadekanoik asit	hegzadekanol
palmitik asit	heptadekanol
margorik asit	oktadekanol
linoleik asit	nonadekanol
oleik asit	eikosanol
stearik asit	heneikosanol
nonadekanoik asit	dokosanol
eikosanoik asit	trikosanol
heneikosanoik asit	tetrakosanol
behenoik asit	pentakosanol
trikosanoit asit	hegzakosanol
lignoserik asit	heptakosanol
pentakosanoik asit	oktakosanol
hegzakosanoik asit	nonakosanol
hepkakosonoik asit	triakontanol

Maddelerin miktarları konusunda herhangi bir veri yoktur.

1979 'da Stoinova-Ivanova *R.damascena* orijinli doğal mumlar, konkret, absolü ve Bulgar yağı hakkındaki yayınları derleme olarak yayınlamışlardır. Aynı zamanda Bulgar gül yağı ve koncreti bileşiklerinin biyosentezi hakkında da tartışmışlardır (45).

1979'da Hadjieva ve arkadaşları, gül stamenlerinin dietil eter' ekstraktının kimyasal yapısını çalışmışlardır. Bu çalışmada, bu ekstraktın petal ekstraktlarından, terpenoitlerce daha zengin olduğunu göstermişlerdir (45).

1980'de Bucellato Fas gül absolünde bulunduğu bileşikleri aşağıdaki şekilde rapor etmiştir. Aynı zamanda gülün koku karakterini de tanımlamıştır (çiçeksi, baharatlı, meyvamsı, nanemsi, yeşil-odunumsu ve çiçeksi/mumsu) (45, 87).

etanol (%0.38)
 kamfen+heptanal (%0.01)
 β -pinen (%0.03)
 linalol (%0.40)
 fenil etil alkol+dekanal+terpinen 4-ol (%74.06)
 sitronellol (%8.77)
 nerol (%2.52)
 geraniol+neral (%5.18)
 sitronellil asetat (%0.23)
 neril asetat (%0.10)
 geranil asetat (%0.38)
 öjenol+trans- β -damaskenon (%0.89)
 trans, trans-farnesol (%1.30)
 doymuş+doymamış C₁₉ hidrokarbon (%2.73)
 doymuş+doymamış C₂₁ hidrokarbon (%1.75)

İki yıl sonra, 1982 de Nofal ve arkadaşları Mısır'da üretilen gül absolünü çalışmışlar, GC ve MS kombinasyonu kullanarak, vakum distilasyonu ile absolüden elde edilen iki uçucu fraksiyonun yapısını aydınlatmışlardır (45).

I.fraksiyonda;

benzil asetat %0.28	neril propionat %0.92
feniletil format %0.19	geranil izobutirat %1.23
fenil etil asetat %2.23	benzil alkol 1%38
sitronellil asetat %0.44	sitronellol %75.23

Yüksek kaynama noktasına sahip fraksiyonda;

neril asetat %0.26
 sitronellil propionat %0.04
 feniletil alkol %84.32
 nerol %0.03
 2,7,11-trimetildodeka-2,6,10-trien-1-ol %0.29
 digeranil eter %0.20
 β -pinen %0.73
 β -farnesen* %0.84

* izomeri tam olarak aydınlatılmamıştır.

Gene 1982 yılında Garnero ve Robertet, Mayıs gülü absolüsünün benzil alkol, feniletil alkol, linalol, *cis* ve *trans*--rose oksit, sitronellol, geraniol, öjenol,metil öjenol, n-heptadekan, olefin(C19), n-nonadekan, n-heneikosan, feniletil palmitat, sitronellil stearat ve β -amirin içerdiğini saptamışlardır.

Yazarlar gül yağı ve absolüsünün kimyasal bileşimine göre gülün koku analizini yaptıklarında aşağıdaki sonucu bulmuşlardır (67).

Gül Çiçeği Karakteri:	sitronellol geraniol nerol linalol α -terpineol farnesol sitronellil asetat feniletil alkol
Meyvamsı Karakter:	geranil asetat damaskon damaskenon
Otsu Karakter:	β , γ -hekzenol hekzenal
Narenciyemsi Karakter:	sitral sitronellal aldehitler (C8-C12)
Baharatımsı Karakter:	öjenol metil öjenol sinnamik aldehit
Meyansı Karakter:	hafif eterler, benzaldehit'in hafif yağ aldehit dietil asetalleri
Nanemsi Karakter:	karvon
Amber ve Miski Karakter:	sitronellil bütirat

1983'de Stoianova-Ivanova ve arkadaşları Bulgar gül betonundaki, C17-C35 homolog serisindeki alifatik ketonları rapor etmiştir. Bunlar Tablo 2.12 'de görülmektedir (45, 83, 88).

Tablo 2.12. Gül Betonundaki Alifatik Ketonların Kompozisyonu

Karbon no.	Düz zincirli	Dallanmış zincirli	% Miktar
17	+	-	0.4
18	+	+	0.2
19	+	+	3.4
20	+	+	1.0
21	+	-	2.9
22	+	+	1.0
23	+	-	2.3
24	+	+	1.2
25	+	+	2.4
26	+	+	2.2
27	+	+	6.8
28	+	+	2.8
29	+	-	8.3
30	+	+	2.8
31	+	-	55.5
32	+	+	2.6
33	+	+	3.2
34	+	+	1.2
35	+	+	0.8

1984 yılında Anaç, bazı Türk gül betonlarını çalışmış ve konkrette tanımladığı aşağıdaki maddeleri aşağıda rapor etmiştir (Tablo 2.13) (2, 45).

Tablo 2.13. Gül Konkretinin GC Analiz Sonuçları

Bileşikler	Gülbirlik 1981	M.Gürkan 1980	M.Gürkan 1982
α -pinen, n-hekzanol	0.136	-	0.07
mirsen, β -pinen	0.08	-	0.02
linalol, cis-roz oksit, nonanal, <i>trans</i> -roz oksit	0.39	0.04	0.08
feniletil alkol, nonanal	29.67	28.33	28.06
sitronellol, nerol	5.61	5.72	5.91
geraniol, nerol	1.55	1.62	1.10
geranial, karvon	0.10	0.06	0.06
sitronelil asetat	0.007	0.03	0.002
neril asetat	0.05	0.05	0.03
sinnamaldehit+ p.C ₁₅ (pentadekan)	0.04	0.07	0.05
geranil asetat	0.04	0.11	0.05
β - damaskon	0.006	-	0.0004
metil öjenol+ p.C ₁₆ (heksadekan)	0.86	0.43	0.32
p.C ₁₇ +ol.C ₁₇ (heptadekan+heptadeken)	1.24	0.69	0.87
p.C ₁₈ +ol.C ₁₈ (oktadekan+oktadeken)	0.10	0.12	0.13
farnesol (mix)	0.008	0.014	0.01
<i>trans,trans</i> --farnesol	0.09	0.11	0.09
p.C ₁₉ +ol.C ₁₉ (nonadekan+nonadeken)	6.43	7.11	8.96
p.C ₂₀ +ol.C ₂₀ (eikosan+eikosen)	0.79	0.81	0.90
p.C ₂₁ +ol.C ₂₁ (heneikosan+heneikosen)	4.85	5.25	5.56
p.C ₃₂ (dokosan)	0.38	0.35	0.36
p.C ₂₃ (trikosan)	3.72	3.80	3.53

Analizlerde aynı teknikleri kullanarak Türk gül absolüsünün içeriğini de rapor etmiştir.

etanol (%0-3.63)
asetik asit (%0.001)
<i>cis</i> --3-hekzanol (%0-0.006)
α -pinen+hekzanol (%0.004-0.005)
kamfen (%0-0.002)
mirsen+ β -pinen (%0.003)
limonen (%0-0.0004)
oktanol (%0.001-0.02)
linalol+nonanal+menton+nonanol+ <i>cis</i> - ve <i>trans</i> -roz oksit (%0.28-0.312)
fenil etil alkol+dekanal+terpinen 4-ol (%37.73-72.72)
sitronellol+nerol (%7.31-14.04)
geraniol+neral (%2.66-4.21)
geranial+karvon (%0.01-0.04)
sitronellil asetat (%0.01-0.08)

M.Tutaş ve arkadaşları 1990 yılında gül konkretinin hidrokarbon (stearopten) karışımının C₁₅-C₃₃'e kadar tek ve çift karbon sayılı doymuş hidrokarbonlardan meydana geldiğini saptamışlardır. Tek karbon sayılı doymuş hidrokarbonların çok fazla, çift karbon sayılı doymuş hidrokarbonların ise daha az bulunduğunu kütle spektrometresi ile tespit etmişlerdir (89).

1991 yılında Moates ve Reynolds çözücü ekstraksiyonu, buhar distilasyonu ve yüksek basınçlı karbondioksit ekstraksiyonu ile gül petallerinin ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Karbondioksit ekstraksiyonunda farklı parametreler denemişler, 60 bar ve 10°C de yapılan ekstraksiyon sonucunda bileşenler yönünden daha zengin bir yağ elde etmişlerdir (90).

2.15. Gül Headspace Ürünlerinin Bileşimi

Bu ve arkadaşlarının 1987 yılında dinamik headspace metoduyla *R.chinensis* çiçeklerinde buldukları uçucu bileşikler aşağıda verilmiştir (45, 50).

2,3-dimetilbutil-2-en*(%0.06)	hekzil asetat (%3.95)
pentanal (%0.20)	dekan (%0.35)
1,4-dioksan (%0.20)	limonen (%12.07)
2-etilsiklobutanol (%0.31)	<i>trans</i> - β -osimen (%1.96)
butil asetat (%0.13)	1-etil-4-etil benzen (%0.56)
oktan (%0.96)	linalol (%3.18)
hekzanol (%3.17)	kafur (%0.34)
fenil asetat (%0.23)	benzothiazole*(2.81)
nonan (%0.35)	sitronellol (%4.82)
metoksibenzen (%0.38)	nerol (%1.10)
α -pinen (%1.14)	β -feniletıl asetat (%1.64)
α -okso etilbenzoat*(%0.26)	linalıl asetat (%14.98)
kamfen (%1.05)	geraniol (%0.47)
metoksi toluen (%9.88)	metil geranat (%0.13)
β -pinen (%1.57)	sitronellıl asetat (%0.55)
mirsen (%0.53)	neril asetat (%0.35)
<i>cis</i> --3-hekzenil asetat (%1.13)	α -kubeben (%0.41)
geranıl asetat (%0.21)	β -farnesen (%0.52)
α -kopaen (%1.44)	β -karyofillen (%4.55)
β -kubeben (%0.56)	γ -kadenin (%0.92)

1987 yılında Nakamura, güllerin headspace sonucunda elde ettiği numunelerin bileşimlerini GC, GC/MS ve GC/FTIR analizleriyle aydınlatmıştır. Bu analizler sonucunda bulduğu değerler Tablo 2.14'de verilmiştir (45, 51).

Tablo 2.14. Gül Headspace Analiz Sonuçları

Rose	1.3-dimetoksi-5-metilbenzen	β -feniletıl alkol	sitronellol	geraniol
<i>Rosa gallica</i> *	-	26	3	18
<i>R.damascena</i> *	-	32	18	17
<i>R.centifolia</i> *	-	50	20	8
<i>R.chinensis</i> *	e	e	2	29
<i>R.gigantea</i> *	51	e	-	-
Lady Hillingdon+	74	2	1	2
Duchesse de Brabant+	5	2	e	-
Kampai°	60	11	2	-
Diana°	52	13	-	e
Double Delight	9	35	9	6
Papa Meilland	8	10	6	45
Hojune	1	57	8	13
Düftwolke	1	31	14	11

* *Rosa* species: + *Tea roses*: ° *Tea roses* 'in hibrit formu, e=eser

Dobson ve arkadaşları gene 1987 yılında dinamik headspace GC/MS metodunu kullanarak *Rosa rugosa* polen, "pollenkitt"(an oily coating of pollen grains) ve çiçeklerindeki uçuşu bileşikleri çalışmışlardır,Bu çalışma sonucunda buldukları bileşikler aşağıdadır (45, 46).

<i>trans</i> - β -osimen	6-metil-5-hepten-2-on
geranil aseton	neral
geranial	3-metil butanol
sitronellol	nerol
geraniol	sitronellil asetat
neril asetat	geranil asetat
pentadekan	2-undekanon
2-tridekanon	2-pentadekanon
tetradekanal	hegzadekanal
pentanol	hekzanol
3-hekzanol*	asetik asit
hekzil asetat	3-hekzil asetat*
tetradekil asetat	hegzadakil asetat
benzil alkol	β -fenil alkol
metil öjenol	β -fenil asetat

* izomer formları karakterize edilememiştir.

Yazarlar, *R.canina* polenleriyle yaptıkları headspace çalışması sonucunda 6-metil-5-hepten-2-on, geranil aseton, pentadekan, tetradekanal (ana madde), hekzadekanal bulmuşlardır (45).

1988 yılında Li ve arkadaşları, *Rosa rugosa* headspace çalışması sonucunda buldukları sonuçları, uçucu yağından elde ettikleri sonuçlarla karşılaştırmışlardır (Tablo 2.15) (44, 45, 48).

Tablo 2.15. *Rosa rugosa* Uçucu Yağının ve Headspace Bileşiminin Kimyasal Karşılaştırması

Bileşik	Headspace	Uçucu yağ
hekzanol	0.07	-
mirsen	0.17	-
γ -terpinen	0.49	-
sabinen hidrat*	0.09	-
timol	0.08	-
<i>cis</i> --roz-oksit	0.05	0.07
<i>trans</i> --roz-oksit	0.10	0.06
linalol	0.32	0.97
benzil alkol	0.13	0.77
sitronellal	0.14	-
β -feniletanol	18.31	34.23
α,α -4-trimetil-3-siklohekzen-1-metanol	0.07	0.31
sitronellol	35.44	29.42
nerol	0.08	0.04
geraniol	17.21	12.96
2-undekanon	0.67	0.02
geranial	1.57	0.30
sitronellil asetat	11.33	1.53
geranil format	0.97	0.13
geranil asetat	7.38	0.81
2,5-dimetiltridekan	0.20	0.11
aromadendren	0.05	0.19

öjenol	1.10	2.10
metil öjenol	1.96	3.01
β -karyofillen	0.81	0.35
2-tridekanon	0.82	0.37
1,2,3,-trimetoksi-(2-propenil)-benzen*	-	0.15
4,4 α ,5,6,7,8,-heksahidro-4,4 α -dimetil-6-(1-metilethenil)-2-(3H)-naftalenon	-	0.32
oktahidro-3,6,8,8-tetra metil-1H-3a,7-metanazulen-6-ol	-	0.09
nerolidol	-	0.11
farnesol*	-	1.52
nootkaton	-	0.91
9-undeken-2-on	-	0.10
kalemenen	-	0.66
elemol	-	0.16
heneikosen	-	0.38
1,2-benzen,dikarboksilik asit diizobutil ester	-	0.19
dokosan	-	0.03
trikosan	-	2.33
tetrakosan	-	0.13
pentakosan	-	0.83

*izomer formu karakterize edilememiştir.

1989 yılında Xue ve arkadaşları Ku-Shui rose (*R.serrata* X *R. rugosa*) uçucu yağ ve headspace çalışması sonucunda buldukları değerler Tablo 2.16'da verilmiştir. Dinamik Headspace metodunda adsorban olarak porapak Q kullanmışlar ve GC/MS analizi yapmışlardır (45, 49).

Tablo 2.16. Ku-Shui Rose Uçuşu Yağı ve Headspace Bileşiminin Karşılaştırılması

Bileşikler	Headspace	Uçuşu yağ
3-metil butan-2-ol	< 0.1	-
3-metil butanol	< 0.1	-
furfuraldehit	-	< 0.1
furfuril alkol	-	< 0.1
<i>cis</i> --3-hekzanol	-	< 0.1
3-metil butil asetat	< 0.1	-
hekzanol	-	0.1
1,3 ksilen	0.3	-
2-heptanol	2.0	-
2-heptanol	< 0.1	< 0.1
amil asetat	0.3	-
benzaldehit	-	< 0.1
α -pinen	1.6	< 0.1
heptanol	-	< 0.1
6-metil-5-hepten-2-on	0.5	< 0.1
α - metoksitoluen	2.0	-
β -pinen	< 0.1	< 0.1
<i>cis</i> --3-hekzenil asetat	-	< 0.1
dekan	0.05	-
hekzil asetat	0.4	< 0.1
benzil alkol	1.6	< 0.1
<i>trans</i> --osimen	0.7	< 0.1
izo-oktil format	0.2	< 0.1
dimetilbenzen karbinol	0.5	0.1
2-nonanon	1.0	-
2-nonanol	0.2	-
linalol	-	0.1
<i>cis</i> --roz oksit	3.2	1.4
<i>trans</i> --roz oksit	1.2	0.3
β -feniletil alkol	0.5	0.2
benzil asetat	0.4	-

sitronellal	-	0.1
naftalen	< 0.1	-
α -terpineol	-	0.1
dodekan	0.4	-
sitronellol	30.8	51.9
nerol	< 0.1	-
β -feniletil asetat	1.0	-
geraniol	< 0.1	14.5
geranial	-	0.8
sitronellil format	< 0.1	< 0.1
2-undekanon	1.9	0.3
2-undekanol	0.2	0.4
tridekan	0.6	-
sitronellil asetat	18.1	3.1
neril asetat	< 0.1	< 0.1
öjenol	-	0.4
metil öjenol	0.6	1.6
geranil asetat	< 0.1	0.2
β -ödesmol	-	0.4
2,3-dihidrofarnesol	-	< 0.1
<i>cis</i> --farnesol	-	2.0
2-pentadekanon	< 0.1	0.8
2-pentadekanol	< 0.1	0.4
heptadekan	0.3	0.2
<i>trans</i> --farnesol	-	2.9
karyofillenol-II	-	0.6
<i>cis,trans</i> --farnesal	-	0.2
<i>trans,trans</i> --farnesal	-	< 0.1
benzil benzoat	-	0.3
oktadekan	0.4	< 0.1
nookaton	-	< 0.1
2-heptadekanon	-	< 0.1
2-heptadekanol	-	< 0.1
nonadekan	1.5	0.3
hegzadekanoik asit	0.6	< 0.1

eikosan	0.6	0.2
3-asetoksi sinnamil alkohol	-	< 0.1
heneikosan	2.5	0.6
dokosan	-	< 0.1
trikosan	-	0.8
tetrakosan	-	0.1
pentakosan	-	0.4
2-dodekanon	0.3	-
α -kopaen	0.8	< 0.1
2-dodekanol	-	< 0.1
tetradekan	0.6	-
aromadendren	0.2	< 0.1
α -bergamoten	0.2	0.6
α -santalen	< 0.1	< 0.1
etil sinamat	-	< 0.1
(Z)-- β -farnesen	< 0.1	< 0.1
kalemenen	< 0.1	< 0.1
alloaromadendren	8.2	1.7
γ -murolen	2.8	0.8
2-tridekanon	2.3	1.8
2-tridekanol	< 0.1	1.6
α -himakalen	2.4	0.2
pentadekan	1.2	-
γ -kadinen	< 0.1	< 0.1
<i>cis</i> --nerolidol	-	< 0.1
δ -kadinen	0.3	< 0.1
elemisin	-	0.2
karyofillen oksit	-	0.4
2-tetradekanon	< 0.1	0.3
<i>trans</i> -nerolidol	-	0.2
ledol	-	< 0.1
hekzadekan	0.2	-
karyofillenol-I	-	0.7

Mookherjee ve arkadaşları 1989 yılında koparılmış ve koparılmamış "hibrit *tea rose*"un dinamik headspace çalışmalarında adsorban olarak Tenax kullanmışlar ve elde ettikleri numunelerin GS/MS analizlerini yapmışlardır.

Koparılmamış çiçeklerde ana madde olarak (Z)-3-hekzenil asetat %20.7 bulunurken, bu madde koparılan çiçeklerde %5.4 olarak bulunmuştur.

Koparılan çiçeklerde ana madde 3,5-dimetoksi-toluen %18.6 iken koparılmayan çiçeklerde %10.0 olarak bulunmuştur. Analiz sonucunda elde edilen değerler aşağıdaki Tablo 2.17 'de görülmektedir (44, 51, 53).

Tablo 2.17. Koparılmış ve Koparılmamış Gül Çiçeklerinde Headspace Analiz Sonuçları

Bileşikler	Koparılmamış çiçek	Koparılmış çiçek
(Z)-3-hekzenil asetat	20.7	5.4
hekzenil asetat	8.4	4.3
β -feniletil alkol	5.7	3.3
β -feniletil asetat	5.5	1.5
3,5-dimetoksitoluen	10.0	18.6
α -elemen	-	4.1
geranil aseton	2.2	-
dihidro- β -iyonon	-	2.6
izokaryofillen	0.3	2.1
α -farnesen*	5.8	3.0

* izomer formu karakterize edilememiştir.

Aynı yazarlar 1990 yılında elde ettikleri Amerikan "hibrit *tea rose*" headspace sonuçlarını (Tablo 2.18) Bulgar gül yağı ile karşılaştırmışlardır (51).

Tablo 2.18. Bulgar Gül Yağı ve Amerikan "Hibrit tea rose" * Headspace Analiz Sonuçları

Bileşikler	1	2	3	4	5
β -feniletil alkol	9.5	5.8	25.0	-	1.3
roz oksit	1.5	-	1.8	-	0.6
sitronellol	22.8	-	3.0	-	33.0
nerol+geraniol	-	-	-	2.6	30.2
3,5-dimetoksitoluen	24.0	10.0	7.0	6.0	-
dihidro- β -iyonon	-	7.0	-	-	-

* 1, 2, 3 ve 4 Amerikan "Hibrit tea rose"

1=Red Chrysler imperial 2=White J.F.K., 3=Red/Yellow Double Delight, 4=Purple intrigue, 5=Otto of Rose Bulgarian

İki gül varyetesinde (Spanish Sun ve Forever Yours) Propak Q kullanarak headspace yapılmış, GS ve MS analizleri sonucunda α -pinen, limonen, kamfen, linalol, sitronellol, nerol, geraniol, sitronellil asetat, germakren-D ve geranil propionat bulunmuştur (52).

1990 yılında Dobson ve arkadaşları *Rosa rugosa* çiçek bölümlerinin headspace analizinde adsorban olarak propak Q kullanmışlar ve bileşikleri GC/MS analizi tespit etmişlerdir. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki Tablo. 2.19 'da verilmiştir (45, 47).

Tablo 2.19. *Rosa rugosa* Farklı Çiçek Bölümlerinden Elde Edilen Headspace Uçuşu Yağının Kimyasal Bileşiminin Karşılaştırılması

Bileşikler	Bütün çiçek	Sepal	Petal	Anter	Polen
tridekan	-	1.7	-	-	0.7
pentadekan	0.1	1.0	-	0.6	2.1
heneikosan	-	-	-	0.1	1.9
2-heptanon	0.4	1.6	e	0.7	-
6-metil-5-hepten-2-on	-	0.4	-	-	1.1
2-nonanon	0.1	e	-	0.1	-
2-tridekanon	0.4	1.0	e	2.0	0.6
tetradekanal	0.1	1.4	e	6.6	12.4
hekzadekanal	-	-	-	1.7	8.62.9
2-heptanol	-	-	-	0.7	-
hekzil asetat	0.6	e	0.3	1.2	-
(Z)-3-hekzenil asetat	-	e	-	-	-
tetradekil asetat	--	1.1-	e	4.6	19.0
hekzadekil asetat	-	-	-	0.3	2.4
neral	1.0	-	1.9	-	-
geranial	2.0	-	2.2	-	0.3
sitronellol	28.9	-	24.9	e	-
nerol	9.8	5.8	13.8	0.4	-
geraniol	9.1	6.2	13.5	0.5	e
geranil asetat	-	-	-	0.1	4.3
sitronellil asetat	3.3	-	0.7	5.7	e
neril asetat	0.4	0.4	0.2	2.8	0.1
geranil asetat	0.8	6.6	-	12.6	6.4
α -farnesen	1.4	3.6	1.1	2.3	4.7
benzil alkol	1.3	-	1.8	e	-
feniletıl alkol	36.2	7.9	37.5	1.8	e
metil öjenol	2.3	1.5	e	9.4	10.7
öjenol	0.2	-	-	40.4	12.9
feniletıl asetat	0.5	-	0.4	3.2	0.2
tanımlanamamış seskiterpen hidrokarbonlar	1.0	42.7	0.1	-	4.2

1991 yılında Surburg ve Guntert gül yağıyla, kültür gülleriyle yaptıkları dinamik vakum headspace analiz sonuçlarını karşılaştırmışlardır. Sonuçlar Tablo 2.20'de görülmektedir (51).

Tablo 2.20. Gül Yağı ve Kültür Gülü Headspace Analiz Sonuçları

Bileşikler	1	2	3	4	5
β -feniletil alkol	40.9	55.3	37.4	19.1	11.6
geraniol	12.0	12.7	35.6	2.7	44.9
sitronellol	4.6	5.1	1.1	0.3	1.1
β -feniletil asetat	2.6	1.9	1.1	2.5	1.6
geranil asetat	3.7	4.2	0.9	0.05	0.6
germakren-D	2.9	2.3	-	-	-
rose oksit	0.12	-	-	-	-
β -damaskenon	0.01	-	-	-	-
dimetil eter	-	-	-	1.9	0.3

1=rose oil;2-5=kültür gülleri(2="duft wolke";3="de Resht";4="Glonadei";5="Westerland")

İki *Rosa* türü, *Rosa damascena* ve *R. centifolia* endüstriyel amaçlar için kullanılır. *Rosa damascena* Mill. Bulgaristan ve Türkiye'de gül yağı üretimi için yetiştirilir. *Rosa centifolia* ise Fransa'nın güneyinde ve Fas'da konkret ve absolüsü için yetiştirilmektedir.

Ayrıca çok çeşitli bahçe gülleri vardır ki bunlar çok güzel renk ve kokulara sahiptirler. Bu günlerde yetiştirilen güller; yabancı güller ile hibritlerinin tekrar hibritleştirilmesiyle elde edilmiştir. Fakat hibritlerin karmaşık jeneoloji'lerinden dolayı kendi orijinal kokularının yapılarını gözlemek zordur.

1992 yılında Brunke ve arkadaşları farklı koku tipindeki dört gül türünün uçucu bileşenlerini dinamik headspace ile elde etmiş ve GC, GC/MS analizlerini yaparak yapılarını aydınlatmışlardır.

- "Othello" İngiliz hibritidir. Bu gül 1986 yılında D. Austin tarafından geliştirilmiştir. Görünüşü *R. centifolia*'ya benzer. Bitki uzun bir çiçeklenme periyoduna sahiptir ve yağmura karşı dayanıklıdır. Koyu kırmızı çiçekler keskin bir gül kokusu yayar.

- "Duchesse de Montebello" 1829 yılında yetiştirilen ünlü Fransız gülüdür ve *R. alba*'ya benzer. Temmuz ayında açık pembe renkli açan çiçekleri fresh-floral ve rosy kokusunu verir. (Koku tipi: May rose).

- "Lichtkönigin Lucia" 1966 yılında W. Kordes tarafından yetiştirilen çalı gülüdür. Bütün yaz boyunca dökülmeyen sarı çiçekleri vardır. "Othello" ve "Duchesse de Montebello" ile karşılaştırıldığında koku bileşiminde açık bir farklılık vardır. Çiçeksi-yeşil , baharat, meyva ve gülsü-narkotik kokusundadır.

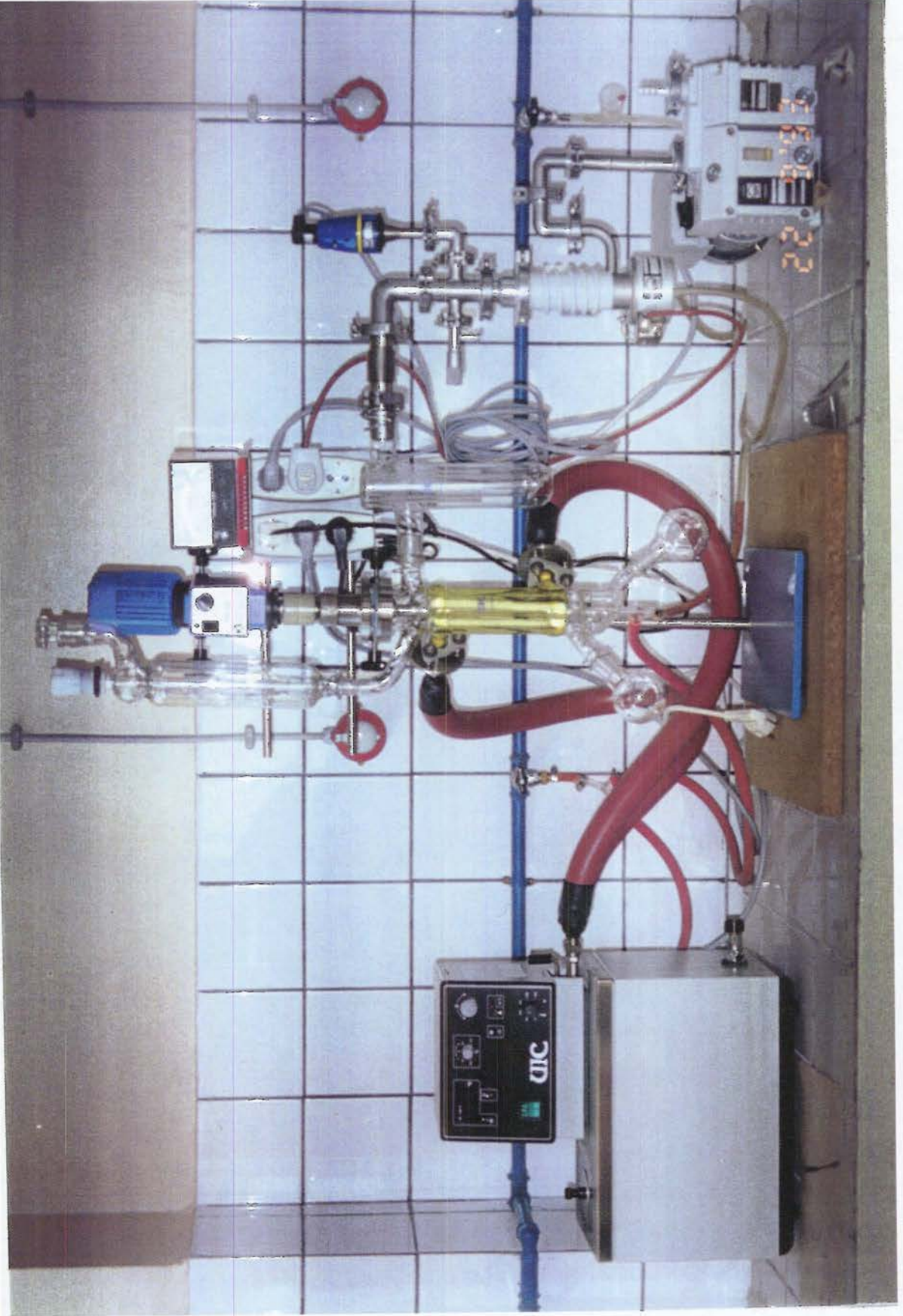
- "Queen Elizabeth" Floribunda grandiflora hibritidir. 1959 yılında Lammerts tarafından geliştirilmiştir. Bu gül küfe karşı dayanıklı ve kolay yetiştirilmektedir. Çiçekleri çiçeksi ve ahududuya benzer kokudur.

Yazarlar, canlı gül çiçeklerinin analizi için kapalı loop-stripping metodunu kullanmışlardır. Bu teknikte çiçekler cam kap içerisine konur. Kapalı bir sistem sağlamak için yaprakların etrafına pamuk yerleştirilir. Çiçeklerin çıkarttığı uçucu bileşikler 20 mg aktif karbon (Klimes Company, CH-8600 Dübendorf) ile doldurulmuş adsorpsiyon tüpüne, basınç pompasıyla (120 ml/dak.) üç saat sirküle eden hava vasıtasıyla taşınır. Uçucu bileşikler adsorban üzerinde kalır. Pompa tarafından sirküle edilen hava aktif karbon içeren filtre tarafından temizlenerek bitki materyali içeren cam kaba gelir. Adsorban üzerinde tutulan bileşikler hemen 50-100 ml karbondisülfid ile alınır ve hemen GC ve GC/MS analizi yapılır.

Canlı gül çiçeklerinin kapalı sistem analizi çok farklı koku tiplerini ortaya çıkartır.

"Othello", "Duchesse de Montebello" ve "Lichtkönigin Lucia"nın analiz sonuçlarına göre üç gülde benzer yapıdadır. Fakat "Queen Elizabeth" tamamen farklı bir yapıya sahiptir. "Othello" ana bileşen olarak sitronellol, nerol ve geraniol içerir ki bunlar toplam bileşen yüzdesinin % 60'ını oluştururlar. Diğer karakteristik gül yağı bileşenleri olan feniletil alkol, *cis* ve *trans*-rose oksit, nonadeken ve heneikosan'da headspace analizi sonucunda bulunmuştur. "Duchesse de Montebello" %30 β-feniletil alkol ve %7 feniletil asetat içermektedir. "Lichtkönigin Lucia" da ana bileşik olarak headspace analizi sonucunda β-feniletil asetat (%37) bulunmuştur. Ayrıca bileşiminde bulunan (*Z*)-3-hekzenil asetat, (*E*)-2-hekzenil asetat ve (*E*)-2-hekzenol gülün taze-yeşil kokusuna katkıda bulunur. Kuvvetli kokuya sahip olan β-iyonon'da %0.4 olarak bulunmakta ve gülün meyvamsı karakterini etkilemektedir.

"Queen Elizabeth" in headspace analiz sonuçları diğer üç çeşit gülün kalitelerinden oldukça farklıdır. Tipik gül yağının bileşenleri olan sitronellol, nerol ve geraniol'e rastlanmamış, β-feniletil alkol ve β-feniletil asetat'a ise çok az miktarlarda raslanmıştır. Ana bileşen 3,5-dimetoksi toluen'dir (43, 91).



Moleküler Distilasyon Cihazı

3. GEREÇ VE YÖNTEMLER

Bu bölümde, öncelikle çalışmalarımızda kullanılan bitkisel materyal, kimyasal maddeler ve yapılan deneysel çalışmalar konusunda bilgi verilmiştir.

3.1. Kullanılan Bitkisel Materyal, Kimyasal Maddeler ve Aletler

3.1.1. Bitkisel Materyal

Gül Çiçekleri:

Isparta'dan 1994 senesinde temin edilen taze gül çiçekleri

Gül Yağları:

Bursa: İnegöl, Turgutalp köyünden temin edilen 25-30 senelik gül yağı

Erdoğmuş-1993 ürünü gül yağı

Köylü gül yağı 1991 ürünü

Başmakçı 1991 ürünü gül yağı

Konur 1991 ürünü gül yağı

Gülbirlik 1991 ürünü gül yağı

Gülbirlik 1992 ürünü gül yağı

Gülbirlik 1993 ürünü gül yağı

Rozette 1991 ürünü gül yağı

Bulgar gül yağı

Gül Koncretleri:

- Erçetin 1990 ürünü gül koncreti
- Gülbirlik 1991 ürünü gül koncreti
- Konur 1991 ürünü gül koncreti
- Erçetin 1991 ürünü gül koncreti
- Gürkan 1991 ürünü gül koncreti
- Erçetin 1992 ürünü gül koncreti
- Gülbirlik 1994 ürünü gül koncreti

Gül Absolüleri:

- Essence Absolue de Rose (Pharmachim- Direction- Bulgarska Rosa Sofia Bulgariae)
- Absolue Rose Turque (Givaudan-Roure)

3.1.2. Kimyasal Maddeler :

- n-Hekzan (Merck)
- Dietileter (Merck)
- Etanol (Merck)
- Metanol (Merck)
- Karbondisülfit (Merck)
- Silikajel 60 (Merck 7734)
- Porapak Q (Supelco)
- Aktif Kömür (Supelco)
- Aktif Kömür (Merck)

3.1.3. Aletler

Abbe Refraktometresi (Shimadzu Bausch & Lomb)

Polarimetre (Optical Activity)

Erime Noktası Tayin Cihazı (Gallen Kamp)

Gaz Kromatografisi (GC), (Shimadzu GC-9A + C-R4A Entegratör

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi Sistemi (GC/MS)
(Shimadzu GC 14A/QP 2000A)

Hewlett Packard GCD Sistemi

Moleküler Distilasyon Ünitesi

Mini Ekstraksiyon Ünitesi

Clevenger

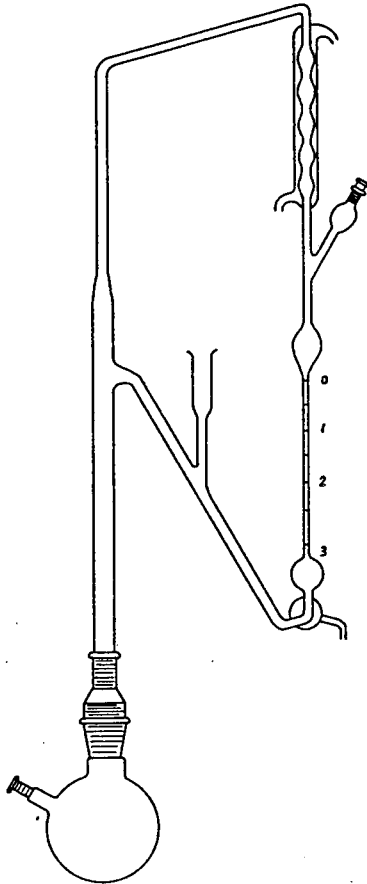
Rotavapor

3.2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde *Rosa damascena* çiçeklerinden gül yağı eldesi, gül yağının fraksiyonlanması ve konkretlerden absölü eldesi gerçekleştirilmiştir. Gül yağları ve absölülerin fiziko-kimyasal özellikleri incelenmiş GC ve GC/MS analizleri yapılmıştır.

3.2.1. Su Distilasyonu

Gül çiçeklerinden uçucu yağ eldesi amacıyla laboratuvar ölçekte Clevenger cihazında 150 g gül çiçeği 2 L'lik balona doldurulduktan sonra 1 L su ilave edilerek 3 saat süreyle distilasyona devam edildi. Clevenger cihazı Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1 Clevenger Apareyi

3.2.2. Headspace Çalışmaları

Laboratuvarda kurulan headspace düzeneğinde adsorban olarak aktif kömür (Supelco), Porapak Q ve aktif kömür (Merck) kullanılarak hazırlanan kolonlar yardımıyla gül çiçeklerinden ve gül konkretinden elde edilen numunelerin GC ve GC/MS analizleri yapılmıştır.

3.2.3. Absolü Eldesi

Konkretten aşağıda anlatılan yöntemlerle absolü elde edilmiştir.

3.2.3.1. Basit distilasyonla konkretten uçucu yağ eldesi, konkret, su karışımını içeren numune tek kademeli basit distilasyon işlemiyle üç saat süre içinde tek fraksiyon halinde yağ elde edilmiştir.

3.2.3.2. Belirli miktar konkret alınarak oda ısısında etanol ilave edilerek çözüldü, bir gece derin dondurucuda (-20°C) bekletildi. Siyah bant süzgeç kağıdından vakum uygulanarak süzüldü. Filtrenin üstünde kalan konkret tekrar alkolde çözümlenerek derin dondurucuda 1 gece daha bekletildi. Tekrar vakum uygulanarak süzüldü. Süzüntüler birleştirilerek rotavaporda yoğunlaştırıldı ve absolü elde edildi.

3.2.3.3. Belirli miktar konkret alınarak üzerine etanol ilave edildi. Ultrasonik banyoda çözümlenerek derin dondurucuda 1 gece bekletildi. Süzme işlemi siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak ve vakum uygulanarak yapıldı. Her kademede ki absolü verimi ve GC analiz sonuçları izlenerek, işlem, filtre kağıdı üzerinde kalan konkret ile kademeli olarak tekrarlandı.

3.2.3.4. Belirli miktar konkret alınarak etanol ilave edildi ve ultrasonik banyoda çözüldü, bir gece derin dondurucuda bekletildi. 3.2.4.2. de açıklandığı gibi süzme işlemi kademeli olarak yapıldı. Elde edilen tüm süzüntüler birleştirildi. Bu absolünün verimi hesaplandı, GC ve GC/MS analizi yapıldı.

3.2.3.5. Konkretten headspace çalışması yapıldı. İşlem sonunda kalan konkretten belirli bir miktar alınarak alkolde çözüldü, derin dondurucuda bir gece bekletildi. 3.2.4.2. de anlatıldığı gibi süzülerek elde edilen absolünün GC analizi yapıldı.

3.2.3.6. Moleküler Distilasyonla Konkretten Absolü Yağ Eldesi: Konkretten absolü eldesinde bilinen absolü elde yönteminin dışında yeni bir yöntem olarak moleküler distilasyon cihazı kullanıldı.

Moleküler distilasyon ünitesinde parametreler değiştirilerek çalışmalar yapıldı. Konkretten uçucu maddelerin eldesi için en uygun koşullar belirlenmeye çalışıldı.

Çalışılacak olan konkret numunesi ısı ile akışkan hale getirilerek moleküler distilasyon ünitesinin besleme kabına yüklendi ve aşağıdaki parametreler kullanılarak absolü elde edildi.

Moleküler Distilasyonda Kullanılan Parametreler;

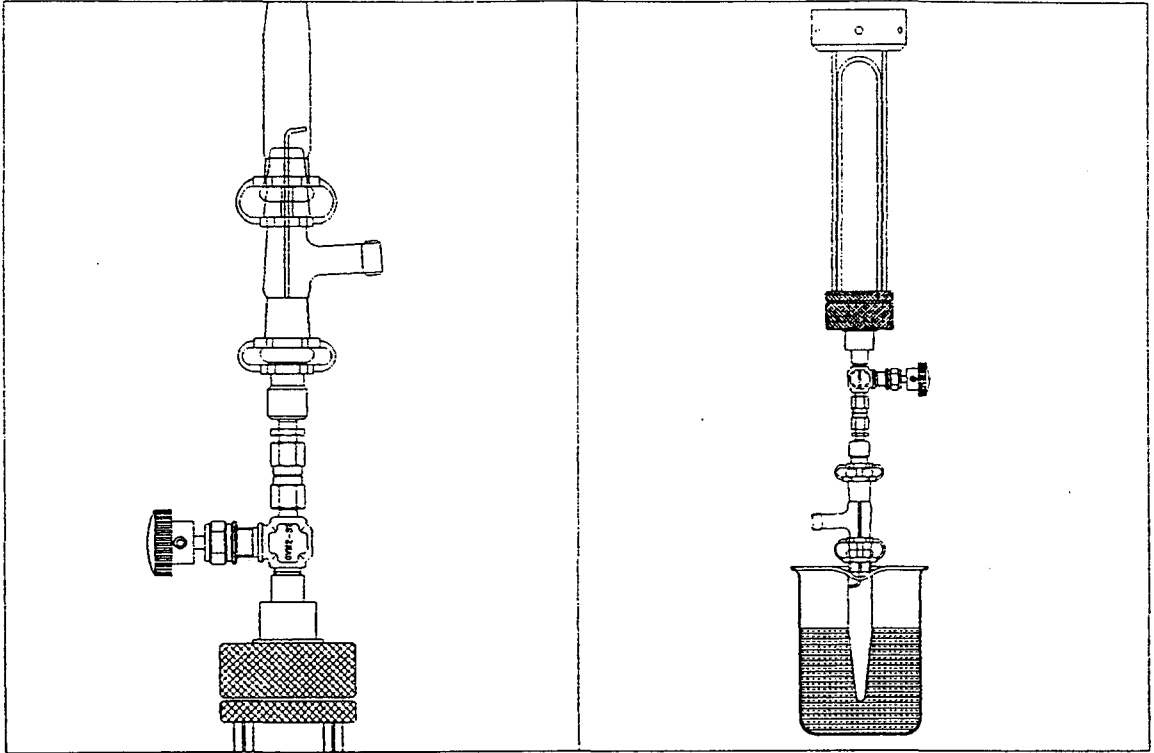
	Çalışma		
	I	II	II
Besleme Kabı ceket sıcaklığı (°C)	80	80	80
Kondenser Sıcaklığı (°C)	30	10	8
Evaporatör Ceket Sıcaklığı (°C)	100	115	115
Vakum (mbar)	20	20	20
Sıyırıcı Çevirme Hızı (devir/dakika)	200	200	300
Besleme Miktarı (damla sayısı/dakika)	5	20	10

3.2.3.7. Sıvılaştırılmış Gaz Ekstraksiyonuyla Absolü Eldesi (Phytosol Yöntemi)

Bir miktar konkret ısı ile akışkan hale getirilerek ekstraksiyon kabına aktarıldı. Basınçlı kapta, sıvılaştırılmış 1,1,1,2-tetrafloroetan gazıyla ekstraksiyon gerçekleştirildi. Bu işlem için Şekil 3.2. de görülen bir mini ekstraksiyon ünitesi kullanıldı. Ekstre toplama kabına alınırken sıvı, gaz haline geçerek ortamdan uzaklaştı.

Mini ekstraksiyon ünitesiyle iki farklı çalışma yapıldı. Birinci çalışmada ekstrenin tamamı toplama kabına alınarak absöü elde edildi. İkinci çalışmada, elde edilen ekstrenin yarısı ekstraksiyondan 5 dakika sonra alındı. Ekstraksiyon işlemine bir saat devam edildi ve ekstre alındı. Kalan materyalin üzerine tekrar sıvılaştırılmış gaz verilerek üç saat ekstraksiyon işlemine devam edildi. Üç saatin sonunda ekstre alınarak absöü elde edildi. Elde edilen absöülerin gaz kromatografik analizleri yapıldı.

Aynı ünite ve gazla (1,1,1,2-tetrafloroetan), Bulgaristan'da yapılmış olan bir çalışmada gül phytol ekstraktı, absöü ile mukayese edilmiş fakat kalitatif ve kantitatif bir sonuç verilmemiştir (92).



Şekil 3.2. Mini Ekstraksiyon Aparenti "Phytosol"

3.2.4. Kolon Kromatografisi

Preparatif amaçla kullanılmak üzere absöü kolon kromatografisine tabi tutuldu. Toplanan fraksiyonlar gaz kromatografisi yöntemiyle kontrol edildi.

Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.2'ye göre elde edilen absöünün (U) 0.238g'ı kolon kromatografisinde ayrılmıştır. Bu amaçla musluklu cam kolona (20x1.5cm), 15 g Silikajel 60 (Merck 7734)'ın hekzanla yapılan süspansiyonu

doldurulmuştur. Tartılan absölü ayrılan az miktardaki silikajel'e iyice yedirilip kolon üzerine ilave edilmiş, n-hekzan ile elüsyona başlanmıştır.

1. Fraksiyon (U1)	n-hekzan	(100)
2. Fraksiyon (U2)	n-hekzan:dietileter	(95:5)
3. Fraksiyon (U3)	n-hekzan:dietileter	(85:15)
4. Fraksiyon (U4)	n-hekzan:dietileter	(50:50)
5. Fraksiyon (U5)	dietileter	(100)
6. Fraksiyon (U6)	metanol	(100)

Fraksiyonlar rotavaporda yoğunlaştırılmış GC ve GC/MS analizleri sonucunda bulunan değerler Tablo 4.4 (U-U6)'de verilmiştir.

3.2.5. Gaz Kromatografisi

Gül yağı ve gül absölü içerisinde bulunan bileşenler gaz kromatografisi kolonunda tutunma sürelerine göre ayrılmış ve relatif oranlarına göre değerlendirilmiştir.

Gaz Kromatografisi Analiz Koşulları:

Kolon	: Thermon-600T (50m x 0.25 mm Ø)
Dedektör	: FID
Taşıyıcı Gaz	: Azot
Sıcaklıklar	
Enjeksiyon	: 250°C
Kolon	: 70°'de 10 dak, 180°C'ye 2°C/dak, 180°C'de 30 dak, 220°C'ye 4°C/dak, 220°C'de 45 dak.
Dedektör	: 250°C
Split Oranı	: 60:1
Enjeksiyon Miktarı	: 1 µl

Kağıt Hızı : 5 mm/dak

3.2.6. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrofotometrisi (GC/MS)

Gül yağı ve absölü içindeki bileşenler gaz kromatografisi kolonunda ayrılıp iyonlaştırıldıktan sonra her birinin tek tek kütle spektrumları alınmıştır.

Değerlendirme işlemleri GC/MS cihazının 43000 maddelik NBS/NIH/EPA kütüphanesinin yanısıra, " TBAM Uçucu Yağ Bileşenleri Kütüphanesi", " The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data" ve diğer kaynaklar kullanılarak yapılmıştır (93-98).

Shimadzu GC/MS koşulları:

GC Koşulları:

Kolon: Thermon 600 T (50 m x 0.25 mm Q)

Taşıyıcı gaz: Helyum

Sıcaklıklar

Enjeksiyon : 250°C

Kolon : 70°'de 10 dak, 180°C'ye 2°C/dak,

180°C'de 30 dak, 220°C'ye 4°C/dak,

220°C'de 45 dak.

Dedektör : 250°C

Split Oranı : 60:1

MS Koşulları:

İyon kaynağı sıcaklığı : 250°C

Elektron enerjisi : 70 eV

Kütle aralığı : 20 - 400 m/z

Treshold : 35

Çözücü kesme süresi : 4.5 dak

Tarama aralığı : 2 sn

Hewlett Packard GCD Sistemi:

Kolon : Innowax (60 m x 0.25 mm Q)

Taşıyıcı gaz : Helyum

Taşıyıcı gaz akış hızı : 1 ml/dak.

Sıcaklıklar

Enjeksiyon : 250°C

Kolon : 60'de 10 dak, 220°C'ye 4°C/dak,
220°C'de 10°C/dak, 240°C'de 1°C/dak,.

Dedektör : 250°C

Split akış hızı : 50 ml/dak

Mass kütle aralığı: 20-425 m/z

3.2.7. Fiziko-Kimyasal Analizler

Elde edilen uçucu yağ ve absolülerde aşağıdaki çalışmalar yapılmış, sonuçlar Gül yağı monografı, TS 1040 (99) ve Bulgar standartıyla (24) karşılaştırılmıştır.

- Yoğunluk tayini
- Kırılma indisi
- Optik çevirme
- Donma noktası başlangıcı
- Erime noktası
- Asit indisi
- Ester indisi

3.2.7.1. Yoğunluk Tayini

Yoğunluk tayini için 10 µl'lik hassas ayarlı mikro kaplar kullanılmıştır. Mikro kaplar önce boş, sonrada distile su ve yağ numunesi doldurularak tartılmıştır. Yoğunluk aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$d = \frac{c - a}{b - a}$$

Burada; a= boş kabın ağırlığı (g)
 b= su ile dolu mikro kabın ağırlığı (g)
 c= yağ ile dolu mikro kabın ağırlığı (g)

3.2.7.2. Kırılma İndisi

Elde edilen uçucu yağ ve absolülerin kırılma indisleri Abbe Refraktometresi kullanılarak doğrudan okunmuştur.

3.2.7.3. Optik Çevirme

Uçucu yağların ve absolülerin optik çevirme açıları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (101, 102).

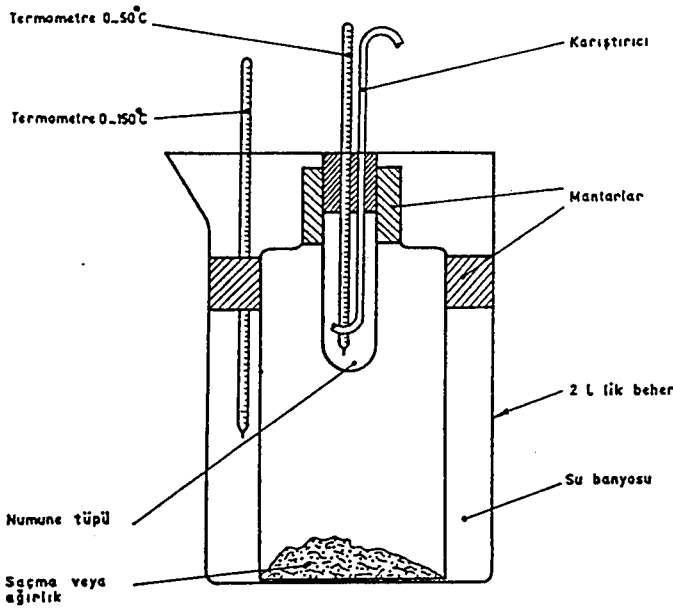
$$[\alpha]^{20}_D = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$

Burada, α : Çevirme acısı
 l : Tüp uzunluğu (dm)
 d : yoğunluk

3.2.7.4. Donma Noktası Başlangıcı

Bu metod ile, gül yağı çok yavaş olarak soğutulduğu zaman ilk kristalin görüldüğü andaki sıcaklık derecesi tayin edilir.

Şekil 3.3 de görülen cihazın su banyosu, $8 \pm 2^\circ\text{C}$ a kadar soğutulmuş su ile doldurulur. Deney tüpü içerisine yaklaşık olarak 25 ml gülyacı konur ve içerisine duvarlarından aynı uzaklıkta bulunacak şekilde 0.2°C bölüntülü termometre yerleştirilir. Cihazı sarsmadan numune dikkatli bir şekilde karıştırılır. İğne şeklindeki ilk kristalin görüldüğü sıcaklık derecesi termometreden okunur (99).



Şekil 3.3. Donma Başlangıcı Tayin Cihazı

3.2.7.5. Erime Noktası

Digital göstergeli Gallenkamp Erime Noktası Tayin Cihazı ile yapılmıştır.

3.2.7.6. Asit indisi

Bu metodla, 1g gül yağı içerisindeki serbest asitleri nötrleştirmek için gerekli potasyum hidroksit miktarı (mg) olarak bulunur.

2,5 g kadar numune duyarlı olarak 100 ml'lik balon içerisinde tartılır. Üzerine 15 ml etilalkol ve 3 damla fenolftalein çözeltisi konur. Numune içerisindeki serbest asitler 0.1 N ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilir. Titrasyon sırasında balon devamlı çalkalanmalıdır. Titrasyonun sonu, kırmızı rengin 10 saniye devamlı kalmasıyla anlaşılır. Asit indisi aşağıdaki formülle hesaplanır (99).

$$56.1 \times V \times N$$

$$\text{Asit indisi} = \frac{\text{-----}}{m}, \text{ mg KOH/g}$$

Burada; m : Numune ağırlığı, g

V : Titrasyonda kullanılan sodyum hidroksit hacmi, ml

N : Sodyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

3.2.7.7. Ester indisi

Bu metodla 1 g gül yağındaki esterleri sabunlaştırmak için gerekli potasyum hidroksit miktarı mg olarak bulunur.

Tanık deney için, 100 ml'lik sabunlaştırma balonu içerisine 5 ml etilalkol ve 10 ml 0.5 N alkollü potasyum hidroksit çözeltisi bir pipet yardımı ile katılır. Balona soğutucu takılır ve çözelti su banyosu üzerinde kaynama olmayacak şekilde bir saat ısıtılır. Oda sıcaklığında 15 dakika soğumaya bırakılır. 2-3 damla fenolftalein katılarak 0.5 N hidroklorik asit ile titre edilir.

Ayrıca, asit indisi tayin edilen numune üzerine bir pipet yardımı ile 10 ml 0.5 N alkollü potasyum hidroksit çözeltisi konulur. Balona soğutucu takılarak çözelti su banyosu üzerinde kaynama olmayacak şekilde bir saat ısıtılır. Oda sıcaklığında 15 dakika soğumaya bırakılır. Soğutucu çıkartılır ve 3 damla fenolftalein katılır. 0.5 N hidroklorik asit çözeltisi ile titre edilir. Aşağıdaki formülden ester indisi tayin edilir (99).

$$56.1 (V_1 - V) N$$

$$\text{Ester indisi} = \frac{\text{-----}}{m}, \text{ mg KOH/g}$$

- Burada;
- m = Numune gül yağının ağırlığı, g
 - V = Numune gül yağının sabunlaştırılmasından sonra kullanılan hidroklorik asitin hacmi, ml
 - V₁ = Tanık deneyde kullanılan hidroklorik asitin hacmi, ml
 - M = 198.3 Ester (sitronellil asetat)'in molekül ağırlığı
 - N = Potasyum hidroksit çözeltisinin normalitesi

4. DENEYSEL BULGULAR

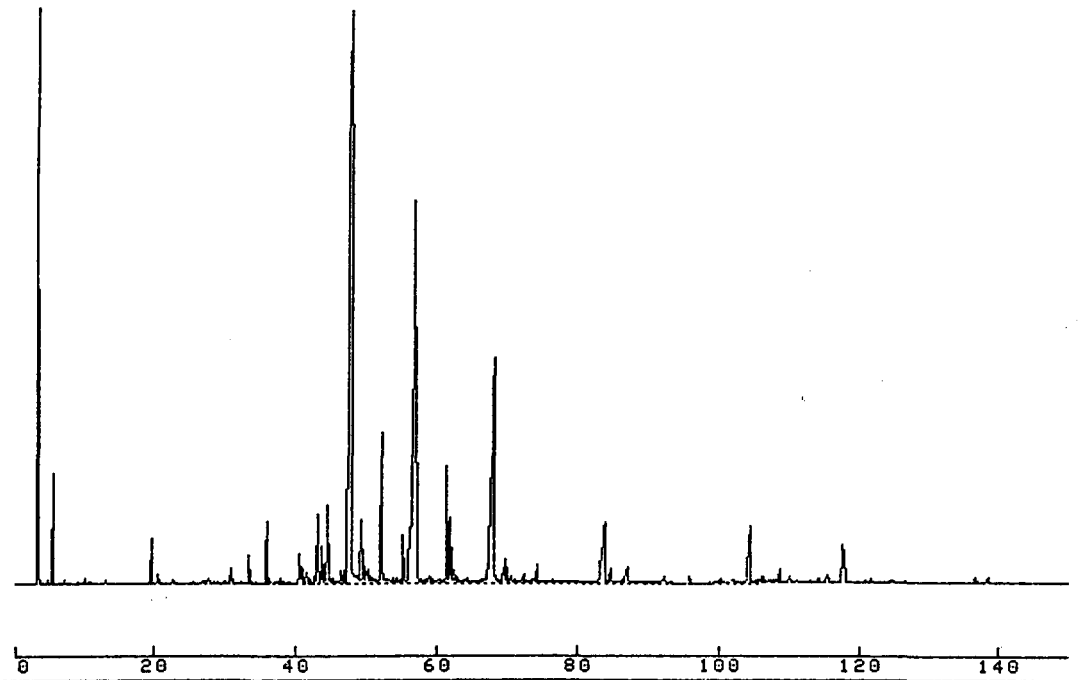
Bu bölümde, gül uçucu yağ ve konkretinin özelliklerinin belirlenmesi, gül absolüsünün eldesi ve özellikleri incelenerek sonuçları verilmiştir.

4.1. Gül Yağı Çalışmaları

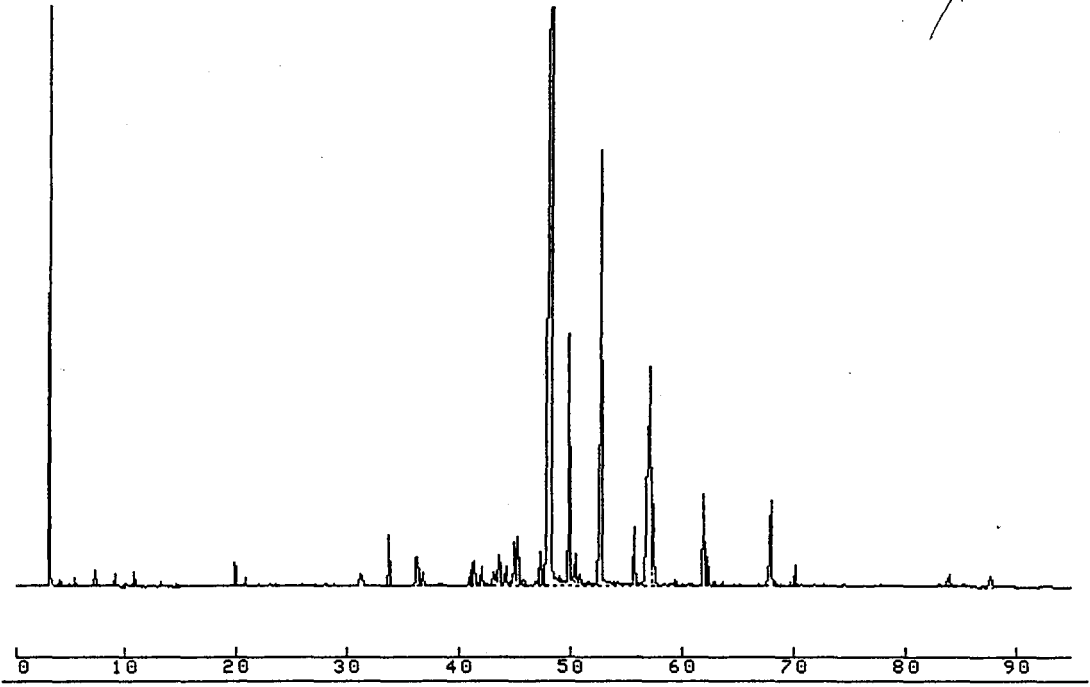
4.1.1. Su distilasyonu

Isparta'dan 1994 yılı gül sezonunda temin edilen taze gül çiçekleri Clevenger apareyinde Bölüm 3.2.1.'de tarif edildiği şekilde su distilasyonuna tabi tutulmuş ve yağ verimi %0.03 olarak bulunmuştur. Bu yağın GC ve GC/MS analiz sonucu Tablo 4.1 de, kromatogramı Şekil 4.1 de verilmiştir.

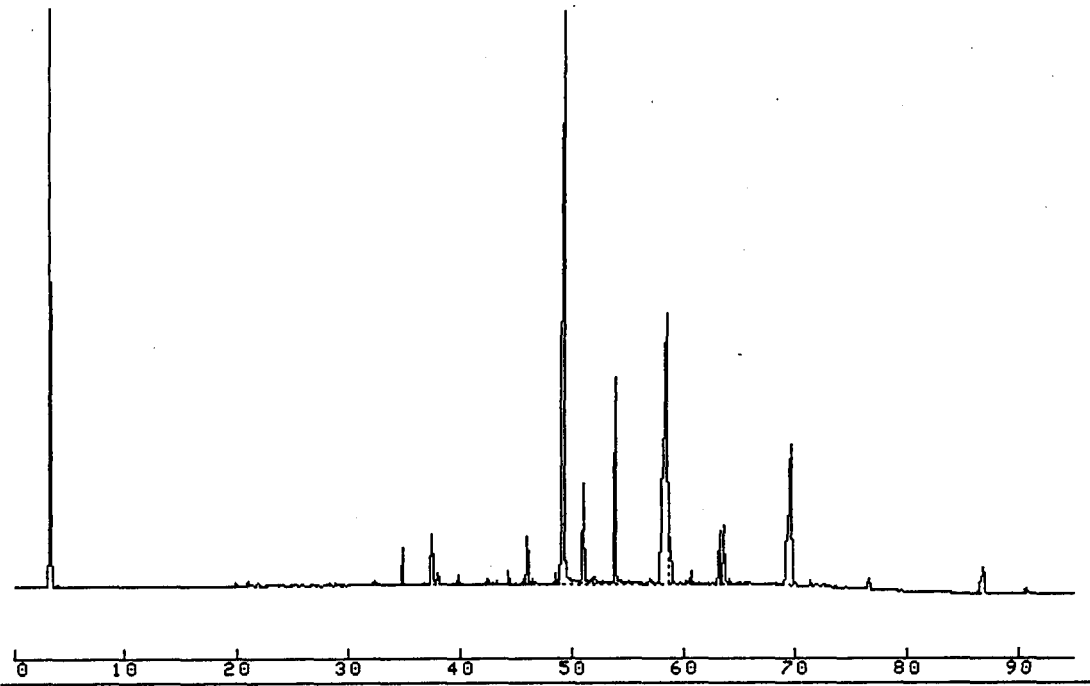
Çeşitli firmalardan farklı dönemlerde temin edilen gül yağı örneklerinin GC ve GC/MS analiz sonuçlarında aynı tabloda verilmiştir. Yağların fiziko-kimyasal analizleri de yapılmış sonuçları Tablo 4.2 de, örnek kromatogramlar Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.1. Clevenger Apareyinde Elde Edilen Taze Çiçek Gül Yağının Gaz Kromatogramı



Şekil 4.2. Gülbirlik 1993 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı



Şekil 4.3. Turgutalp Köylü Gülyağının Gaz Kromatogramı

Tablo 4.1 Gül Yağları GC ve GC/MS Analiz Sonuçları

Pik No	Bileşikler	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	aseton		0.01	0.02	0.02	e	e		0.01	0.01		
2	etil asetat	0.03	0.26	0.28	0.11	0.17	0.05	0.12	0.01	0.01	e	0.02
3	etanol	0.65	2.51	3.77	2.45	3.87	1.55	2.87		0.16	0.01	0.52
4	pentanal	0.09	0.07	0.10	0.13	0.11	0.08	0.10		0.01	0.02	0.05
5	2-butanol	0.04	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02	e	e		
6	α -pinen	1.36	0.79	0.64	0.61	0.71	0.54	1.00	0.01	0.09	0.66	0.76
7	izobutanol	0.06	0.02	0.06	0.10	0.12	0.06	0.06				0.03
8	hekzenal										0.01	
9	β -pinen	0.29	0.16	0.13	0.14	0.18	0.13	0.21		0.03	0.16	0.17
10	sabinen	0.13	0.07	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05		0.01	0.07	0.05
11	1-butanol	0.01	0.01	0.01	0.01	e	0.01	0.01				0.01
12	2-propen-1-ol	0.01	-	0.01	0.01	e	e	0.01				e
13	mirsen	0.71	0.31	0.28	0.31	0.39	0.29	0.44	e	0.11	0.26	0.35
14	α -terpinen	0.03	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	e		0.02	0.03
15	heptanal	0.07	0.13	0.12	0.16	0.20	0.12	0.14			0.12	0.11
16	2-metil-1-butanol	0.31	0.14	0.26	0.37	0.42	0.24	0.05	0.01	0.10	0.03	0.06
17	limonen	-	e	0.02	e	0.04	e	0.25			0.01	0.10
18	1,8-sineol	0.02	0.01	0.01	0.02	e	0.03	0.03	0.01	0.01	0.03	0.02
19	(E)-2-hekzenal	0.01	0.01	0.01	0.01			e				0.01
20	2-amilfuran	0.01	-		0.01							
21	(Z)- β -osimen	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02			0.01	0.03
22	1-pentanol	0.15	0.09	0.11	0.10	0.13	0.09	0.12	0.01	0.05		0.08
23	γ -terpinen										0.05	
24	(E)- β -osimen	0.05	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.04		0.01	0.03	0.06
25	p-simen	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	e	0.02		0.02

26	terpinolen	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.01	0.03	e		0.02	0.05
27	tridekan							0.01				
28	(E)-3-hekzen-1-ol	0.02	e	e	0.01			0.01	e		0.01	
29	6-metil-5-hepten-2-on	0.06	0.02	0.04	0.05	0.05	0.03	0.04	0.11	0.03	0.01	0.03
30	n-hekzanol	-	-		e		0.40	0.50	e		e	
31	cis-roz oksit	0.60	0.56	0.61	0.77	0.75	0.25	0.19	0.19	0.42	0.63	0.51
32	trans-roz oksit	0.17	0.18	0.17	0.24	0.20	0.18	0.21	0.06	0.12	0.27	0.14
33	(Z)-3-hekzen-1-ol	0.07	0.05	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03		0.05		0.04
34	benzil metil eter	-	0.01		0.01			0.01				
35	nonanal	0.06	0.07	0.06	0.09	0.08	0.06	0.08		0.02	0.12	0.08
36	perillen	-	-		e		e		0.01			
37	cis-linalol oksit	-	-		0.01	e	e	0.03		0.02	e	e
38	asetik asit	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.02		0.05	0.02	0.03	
39	6-metil-5-hepten-2-ol	0.05	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.09	0.02	0.01	0.01	0.04
40	trans-linalol oksit	0.03	0.03	0.06	0.08	0.06	0.06	0.01	e		0.05	
41	sitronellal				e	0.02	e	0.33	0.22	0.37	0.01	
42	dekanal					e	e				0.02	
43	pentadekan	0.44	0.41	0.37	0.40	0.41	0.49				0.42	0.40
44	β -burbonen			0.01				0.02			0.02	
45	linalol	1.05	0.73	0.14	1.40	1.05	1.07	1.18	0.87	1.35	0.33	2.77
46	β -elemen		e		0.02	e		0.02		0.01	0.03	
47	α -guayen	0.01		0.60	0.84	1.19	1.02	0.84	1.67	0.60	1.52	0.08
48	terpinen-4-ol	0.41	0.27			0.44	0.37		0.43			0.25
49	β -karyofillen			0.36	0.36			0.35		0.37	0.12	
50	hekzadekan	0.05	0.07	0.05	0.09	0.09	0.08	0.01	0.07	0.06	0.02	0.08
51	sitronellil format	0.03	0.01	0.03	0.04	0.03	0.06	0.03	0.23	0.01	0.01	0.03
52	sitronellil asetat	0.86		0.69	0.31	0.40	0.31	0.29	0.22		0.54	0.25

53	α -humulen		0.83		0.56	0.65	0.72	0.54	0.19	0.74	0.37	0.45
54	neral	0.64	0.59	0.48	0.53	0.57	0.45	0.56	0.13	0.53	0.14	0.61
55	α -terpineol	0.28	0.17	0.25	0.32	0.27	0.46	0.29	0.31	0.32	0.14	0.79
56	γ -muurolen	0.92	0.71	0.55	0.70	0.97	0.81	0.79	0.05	0.52	1.75	0.63
57	germakren-D	0.37	0.27	0.22	0.33	0.50	0.42	0.35	0.19	0.22	0.67	0.29
58	heptadekan	1.62	1.83	1.30	2.12	1.56	0.09	2.43	2.07	1.72	1.55	1.75
59	δ -guayen	1.04	0.88	0.79	e	0.03	1.49		0.03		0.23	0.04
60	geranial				0.99	0.96	0.94	0.20	0.26	1.06	0.20	1.03
61	heptadeken	0.29	0.21	0.16	0.27	0.19	0.19	0.02	0.16	0.21	0.02	0.26
62	α -famesen	0.13	0.13	0.11	0.17	0.20	0.16	0.21	0.05	0.07	0.34	0.20
63	geranil asetat	1.34	0.96	0.93	0.78	0.79	1.04	0.44	0.38	1.43	0.26	0.98
64	sitronellol	32.23	33.16	34.05	39.14	42.09	42.05	40.91	28.93	30.37	30.77	24.96
65	2-feniletil format										e	
66	nerol	10.17	6.39	7.94	5.62	4.55	5.82	4.38	4.52	10.19	1.36	9.82
67	oktadekan	0.06	1.18	1.13	1.00	1.13	0.91	0.79	0.35	0.95	0.35	0.69
68	2-feniletil asetat	0.41							0.58		0.41	
69	geraniol	20.05	14.97	18.79	11.17	8.69	11.32	8.32	7.40	25.01	4.22	21.27
70	cis-geranil aseton										e	
71	feniletil alkohol	1.26	2.23	2.07	1.38	1.11	1.39	1.21	0.19	2.59	0.61	0.98
72	nonadekan	8.60	11.04	7.42	11.32	9.53	9.56	11.49	24.31	8.57		10.76
73	nonadeken	2.31	3.07	2.24	3.24	2.74	2.75	1.78	2.73	2.40	19.29	3.34
74	dodekanol	0.03						0.03	0.23			
75	β -feniletil isovalerat	0.12			0.19			0.21	0.56		0.10	
76	metil δ -jenol	1.98	2.60	2.37	2.48	2.58	2.47	2.69	1.55	1.92	1.84	1.44
77	eikosan	0.64	0.87	0.63	0.81	0.68	0.77	0.88	2.25	0.62	1.55	0.96
78	(E)-9-eikosen	0.09	0.17	0.12	0.12	0.15	0.12	0.14	0.22	0.08	0.33	0.16
79	(Z)-nerolidol	0.05	0.06	0.08	0.05	0.06	0.06	0.02	0.23	0.06	0.16	0.12
80	heneikosan	2.70	3.68	2.56	3.26	3.03	3.10	3.78	11.32	2.33	9.54	4.21

81	(E)-3-eikosen	0.06	0.12	0.10	0.09	0.14	0.10	0.12	0.12	0.06	0.16	0.13
82	(E)-5-eikosen	0.09	1.65	0.81	0.12	0.19	0.10	0.16	0.26	0.07	0.33	0.15
83	öjenol	0.61			0.43	0.58	0.42	0.64	0.11	0.95	0.38	1.31
84	dokosan	0.04	0.05		0.07	0.15	0.06	0.07	0.06	0.03	0.37	0.02
85	trikosan	0.05	0.07	0.59	0.57	0.41	0.57	0.76	2.04	0.33	3.27	0.98
86	(Z)-9-trikosen*	0.04	0.83	0.05	0.12	0.09	0.13	0.12	0.02	0.04	0.45	0.13
87	(E,E)-farnesol	0.64	0.37	0.36	0.41	0.30	0.49	0.56	0.44	0.74	0.09	1.15
88	sitronellil butirat										0.25	
89	laurik asit										0.23	
90	tetrakosan										1.60	
91	feniletıl benzoat										0.32	
92	heptakosan										1.59	
93	oktakosan										0.24	

A: 1991 Basmakçı Gül yağı

B: 1991 Konur Gül Yağı

C: 1991 Rosette Gül Yağı

D: 1991 Gülbirlik Gül Yağı

E: 1992 Gülbirlik Gül Yağı

F: 1993 Gülbirlik Gül Yağı

G: 1993 Erdoğmuş Gül Yağı

H: Turgutalp Köylü Gül yağı

I: 1991 Köylü Gül Yağı

J: *R.damascena* taze gül Clevenger Çalışması 1994

K: Bulgar Gül Yağı

Tablo 4.2. Gül Yağlarının Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Yağ Örnekleri	d	[n] _D	[α] _D	Donma başlangıcı (°C)	Asit indisi	Ester İndisi
A	0.9048	1.461	-4.42			
B	0.8947	1.4570	-4.47			
C	0.8600	1.4560	-4.65	19	2.9	14.6
D	0.8577	1.4555	-4.78	19.5	2.5	12.5
E	0.8614	1.4580	-4.64	20		
F	0.8627	1.4560	-3.48	19		
G	0.8947	1.4550	-4.47			
H	0.9000	1.4620	-4.44			
I	0.9000	1.4670	-4.44			
K	0.8571	1.4630	-4.67			
L	0.8440-0.8680	1.4520-1.4630	(-3.3)-(-5.9)	16.4-22.5	1.00-3.82	8.4-17.3
M	0.8480-0.8610	1.4530-1.4640	(-2.2)-(-4.8)	16.5-23.5	0.92-3.75	7.2-17.2

A: Basmakçı 1991 Gül Yağı

B: Konur 1991 Gül Yağı

C: Rosette 1991 Gül Yağı

D: Gülbirlik 1991 Gül Yağı

E: Gülbirlik 1992 Gül Yağı

F: Gülbirlik 1993 Gül Yağı

G: Erdoğmuş Gül Yağı

H: Turgutalp Köylü Gül Yağı

I: 1991 Türk Köylü Gül Yağı

K: 1990 Bulgar Gül yağı

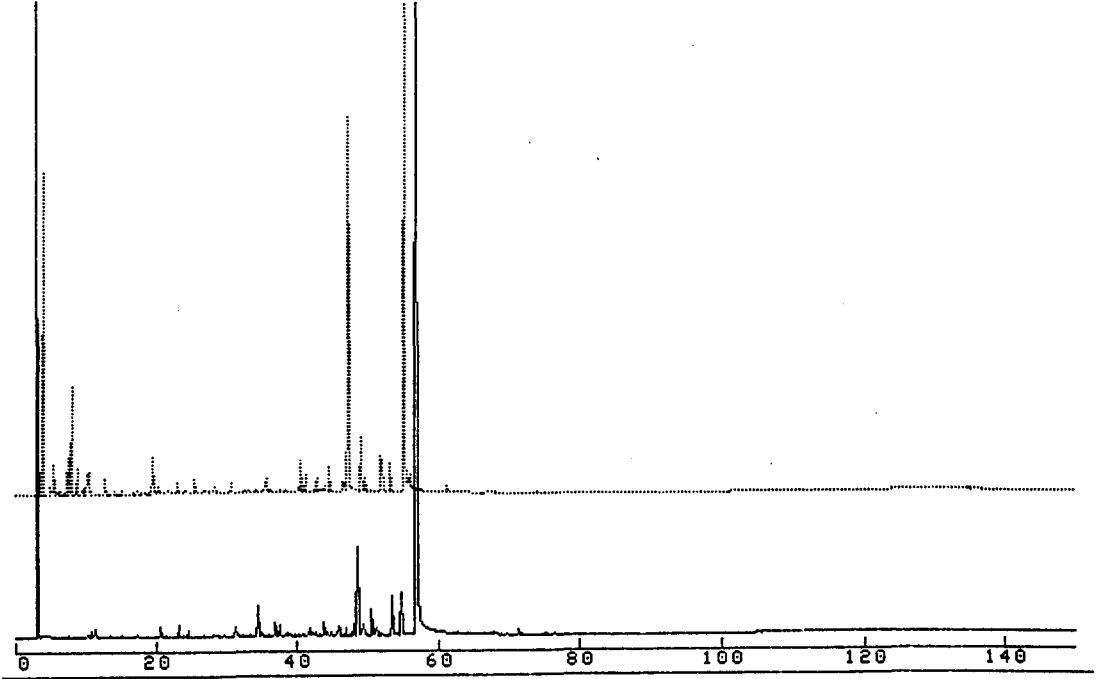
L: TSE 1040 (99)

M: Bulgar Gül Standartı (24)

4.2. Headspace çalışmaları

1994 yılı gül sezonunda Isparta'dan temin edilen gül çiçekleri ile iki farklı dolgu maddesi; aktif kömür (Supelco) ve Porapak-Q (Supelco) kullanılarak hazırlanan kolonlarla headspace çalışması yapıldı.

Porapak-Q kullanılarak 1992 Erçetin gül konkritiyle, aktif kömür (Merck) kullanılarakda Erçetin 1990 ürünü gül konkritiyle headspace çalışması yapılmış, aktif kömür (Merck) kullanılan kolon eterle yıkanarak numune alınmıştır. Aktif kömür (Supelco) içeren kolonlar karbondisülfid, Porapak-Q içeren kolonlarsa hekzan ile yıkanarak elde edilen numunelerin GC ve GC/MS analiz sonuçları Tablo 4.4'.de, örnek kromatogramlar Şekil 4.4 de verilmiştir.



Şekil 4.4. Gül Çiçeği ve Konkret Headspace Çalışmasında Elde Edilen Numunelerin Gaz Kromatogramları

Tablo 4.3.Gül Çiçeği ve Konkret Headspace Çalışması
Analiz Sonuçları

Pik No	Bileşikler	A	B	C	D
1	<i>n</i> -oktan				0.05
2	etil asetat	e			0.08
3	nonan			e	0.17
4	etanol				0.65
5	3-metil-butanol				0.27
6	dekan		0.12	e	0.33
7	α -pinen	6.00		9.05	10.36
8	kamfen			e	0.24
9	hekzenal			e	0.11
10	undekan		e	e	0.19
11	β -pinen	1.14		1.82	1.82
12	sabinen	1.22		1.12	1.36
13	izoamilasetat				
14	etil benzen				0.25
15	1-butanol				5.86
16	mirsen	3.69	0.26	4.89	3.07
17	α -fellandren				0.04
18	α -terpinen				0.07
19	heptanal			e	0.41
20	limonen	0.57		0.59	2.28
21	1,8-sineol	0.26		e	2.86
22	(<i>E</i>)-2-hekzenal			e	0.21
23	etil- <i>n</i> -kaproat				0.03
24	1-pentanol				
25	γ -terpinen				0.22
26	(<i>E</i>)- β -osimen		0.18		
27	<i>p</i> -simen			e	1.27
28	1,2,4-trimetil benzen				0.03
29	<i>n</i> -oktanal				0.02
30	tridekan			e	0.05

31	4,8-dimetil-1,3(<i>E</i>),7-nonatrien*				0.02
32	(<i>Z</i>)-3-hekzenil asetat				0.04
33	6-metil-5-hepten-2-on			e	0.12
34	<i>n</i> -hekzanol	0.52		e	
35	<i>cis</i> -roz oksit	0.72			
36	2,5-dimetil stiren				0.06
37	<i>trans</i> -roz oksit	0.21			0.07
38	(<i>Z</i>)-3-hekzen-1-ol	0.12		e	0.21
39	α -fenkon				0.46
40	(<i>E</i>)-2-hekzen-1-ol				0.32
41	tetradekan		0.24	1.20	
42	perillen	e			0.06
43	<i>cis</i> -linalol oksit				0.06
44	asetik asit				0.06
45	heptanol	0.05		e	0.08
46	<i>trans</i> sabinen hidrat	0.20			0.13
47	<i>trans</i> -linalol oksit				0.05
48	sitronellal	0.38			0.03
49	α -kopaen				0.02
50	dekanal		0.12		
51	pentadekan	0.44	1.72	2.05	0.13
52	kafur				0.01
53	benzaldehit				0.25
54	β -bourbonen			e	0.01
55	<i>cis</i> -sabinen hidrat				0.03
56	linalol	0.12			1.47
57	linalil asetat				0.04
58	pinokarvon				0.03
59	bornil asetat				0.04
60	α -guayen				0.55
61	terpinen-4-ol				
62	β -karyofillen	0.24	0.34	3.22	0.36
63	(<i>Z</i>)-2-hekzenil butirrat				0.08
64	hekzadekan			1.07	
65	sitronellil format				

66	mirtenal				0.05
67	<i>trans</i> -pinokarveol				0.08
68	sitronellil asetat	0.02	0.53		0.12
69	α -humulen	0.82	1.95		0.23
70	neral	0.60	0.22		0.01
71	α -terpineol				
72	terpenil asetat				0.35
73	geranil format				0.03
74	germakren-D	0.16	1.82		
75	heptadekan		1.01	0.57	0.37
76	geranial	0.71	0.53		
77	geranil asetat	0.80	1.28	0.66	0.28
78	sitronellol	23.60	52.09	9.12	2.65
79	2-feniletıl format			0.61	0.29
80	nerol	4.09	5.86	2.44	0.77
81	oktadekan				
82	2-feniletıl asetat	0.46	0.76	1.37	0.40
83	geraniol	3.39	6.13	2.87	1.09
84	<i>cis</i> -geranil aseton		0.30		
85	benzil alkol	0.60		0.92	1.08
86	feniletıl alkol	31.35	12.09	44.03	46.73
87	nonadekan		0.44		
88	nonadeken	0.27	1.42		
89	metil öjenol	0.25	0.19		0.07
90	öjenol				0.18

A: Isparta 1994 taze gül çiçekleri, Aktif kömür (Supelco)

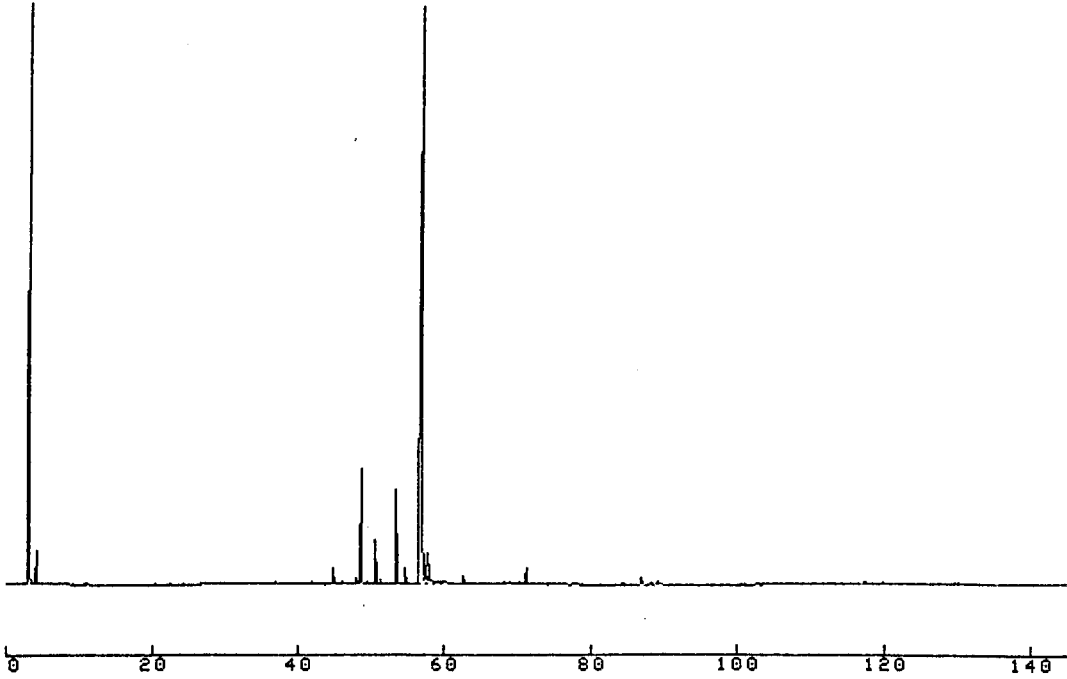
B: Isparta 1994 taze gül çiçekleri, Porapak Q (Supelco)

C: Erçetin 1992 yılı ürünü gül konkriti, Porapak Q (Supelco)

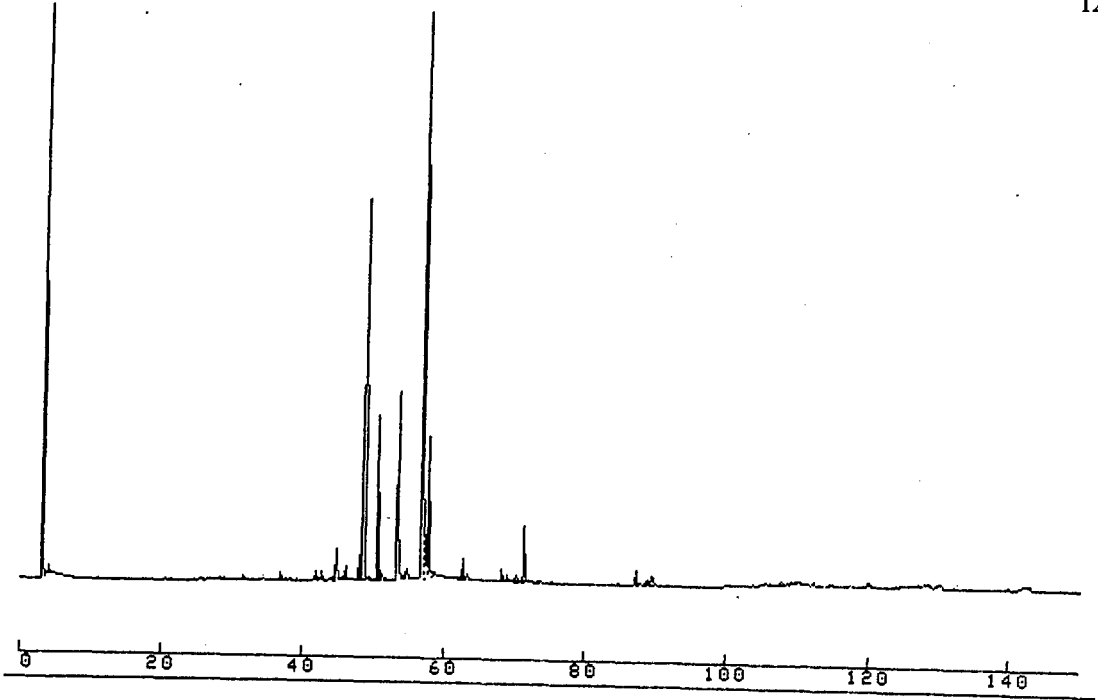
D: Erçetin 1990 ürünü gül konkriti aktif kömür (Merck)'le hazırlanan kolon

4.3. Gül Absolü Eldesi

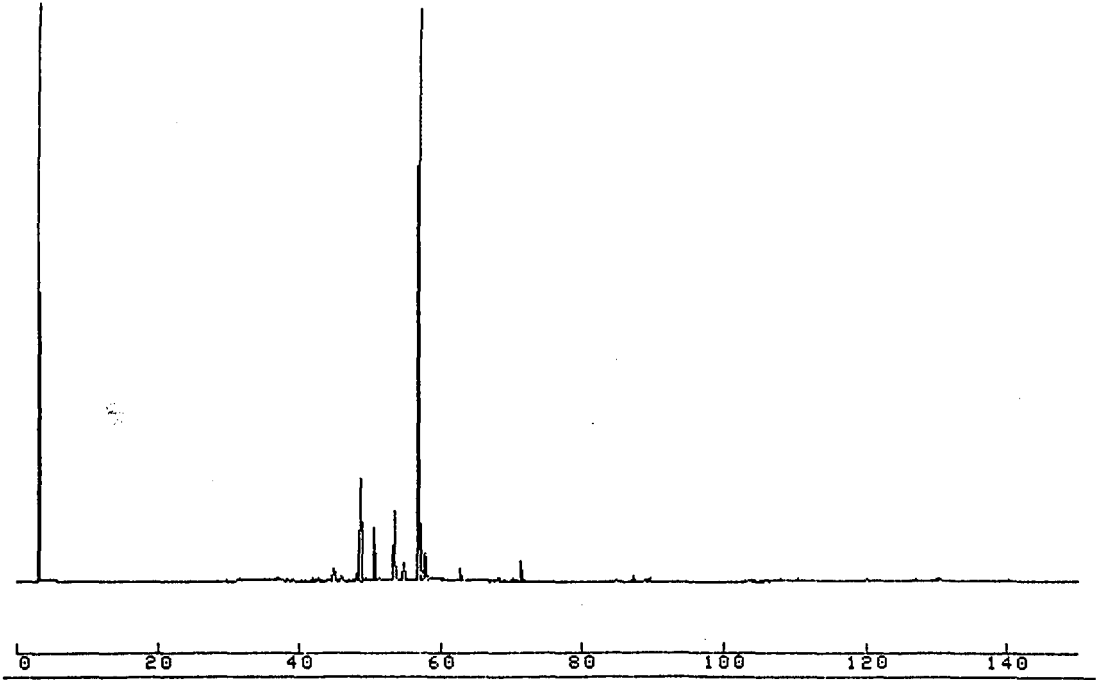
Bölüm 3.2.3'de açıklanan yöntemlerle elde edilen konkret uçucu yağı ve absolüsünün GC ve GC/MS analiz sonuçları Tablo 4.4.'de, fiziko-kimyasal özellikleride Tablo 4.5.'da, örnek kromatogramlar Şekil 4.5-4.14 'de verilmiştir.



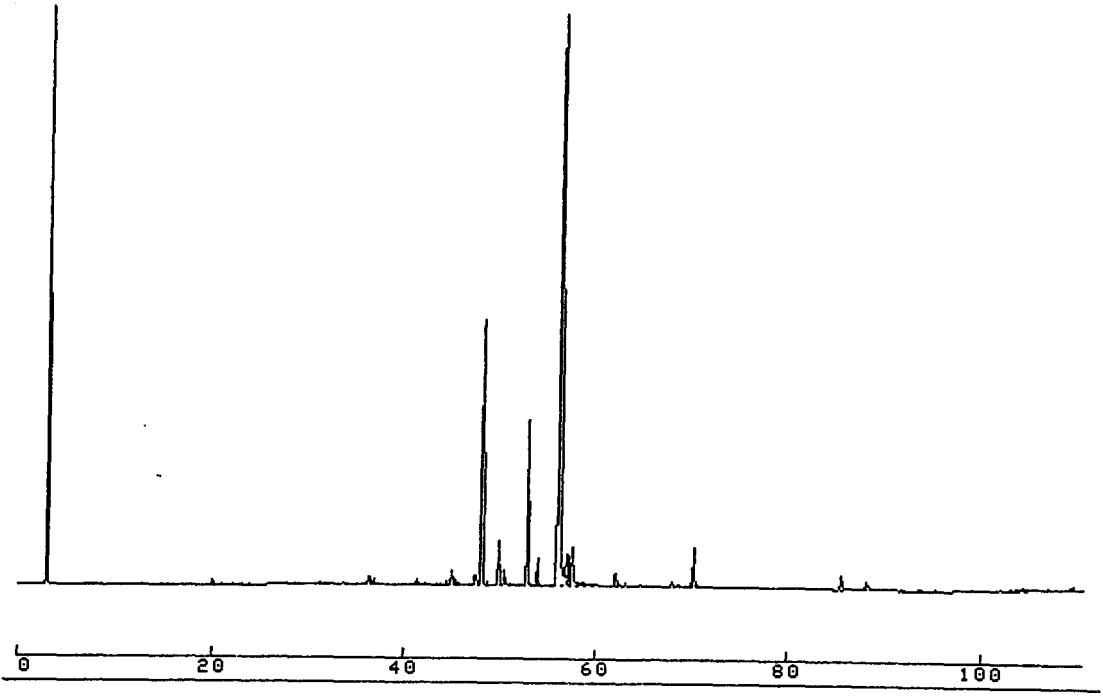
Şekil 4.5. Erçetin 1991 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (G) Gaz Kromatogramı



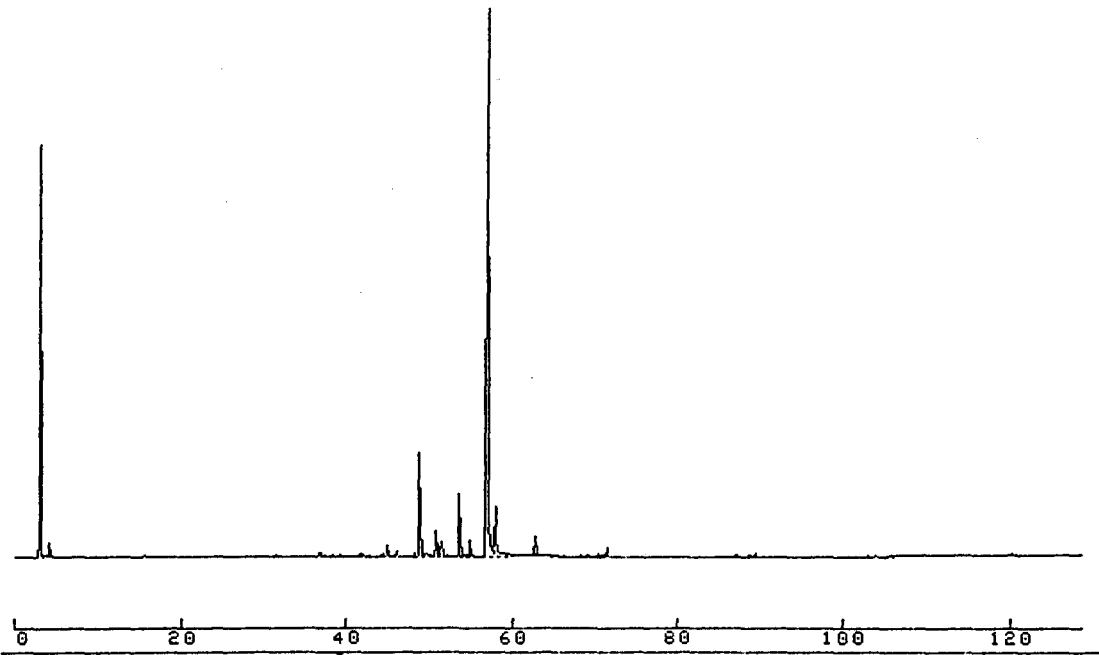
Şekil 4.6. Konur 1991 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (F) Gaz Kromatogramı



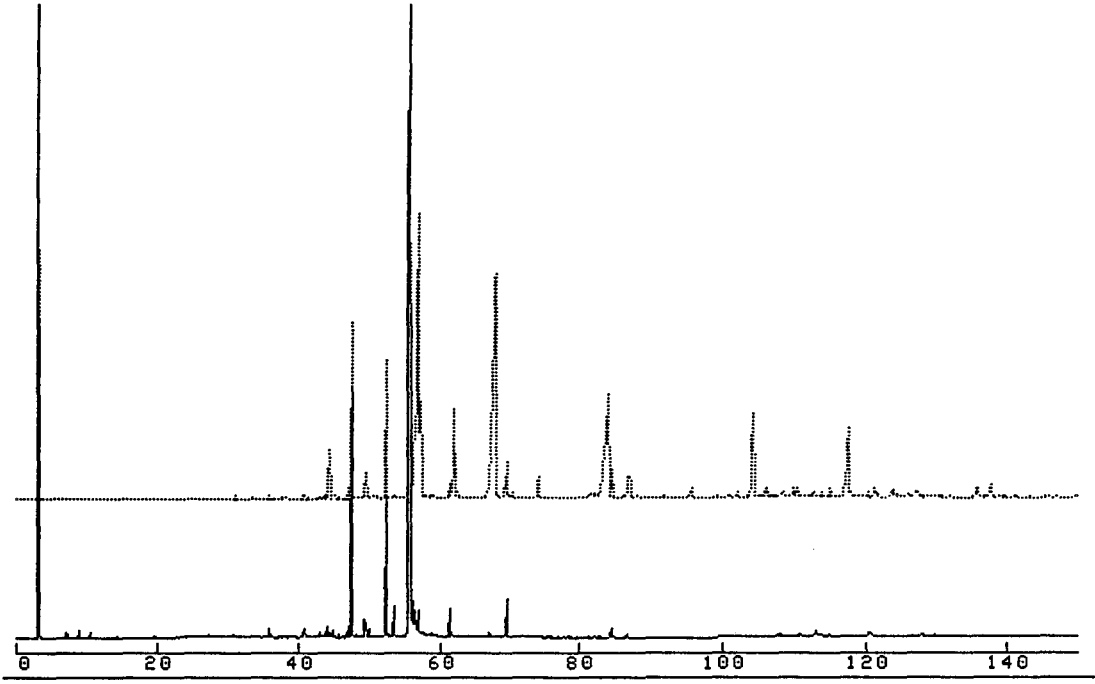
Şekil 4.7. Gülbirlik 1992 Ürünü Gül Konkretinden Elde Edilen Absolünün (E) Gaz Kromatogramı



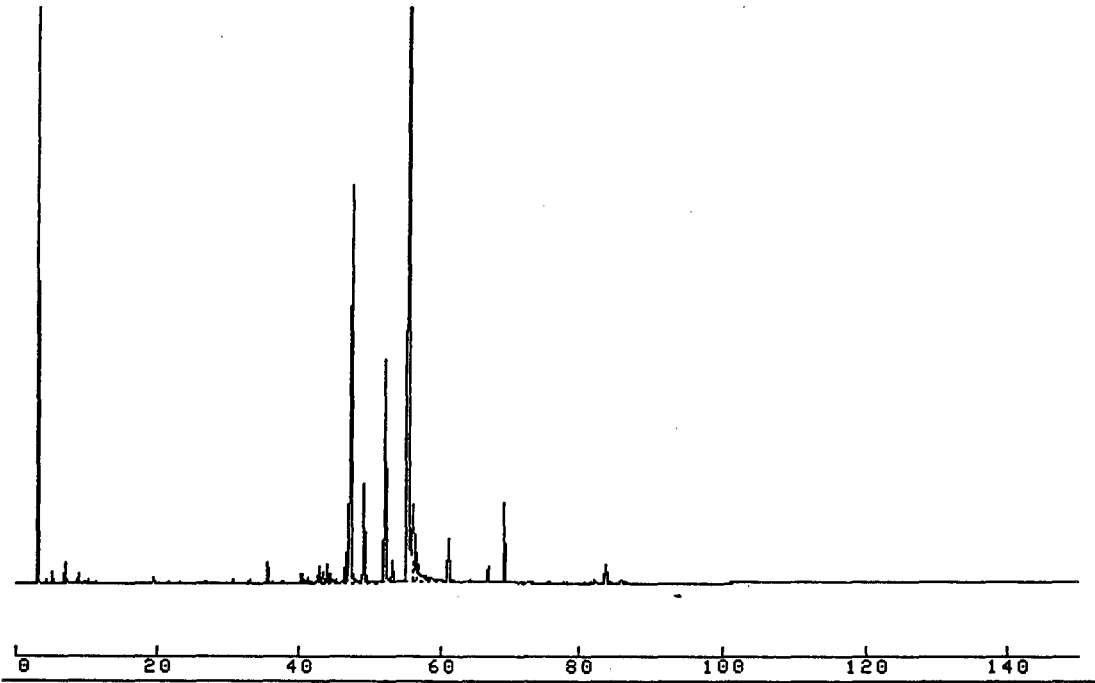
Şekil 4.8. "Absolue Rose Turque" (ST₂)'nin Gaz Kromatogramı



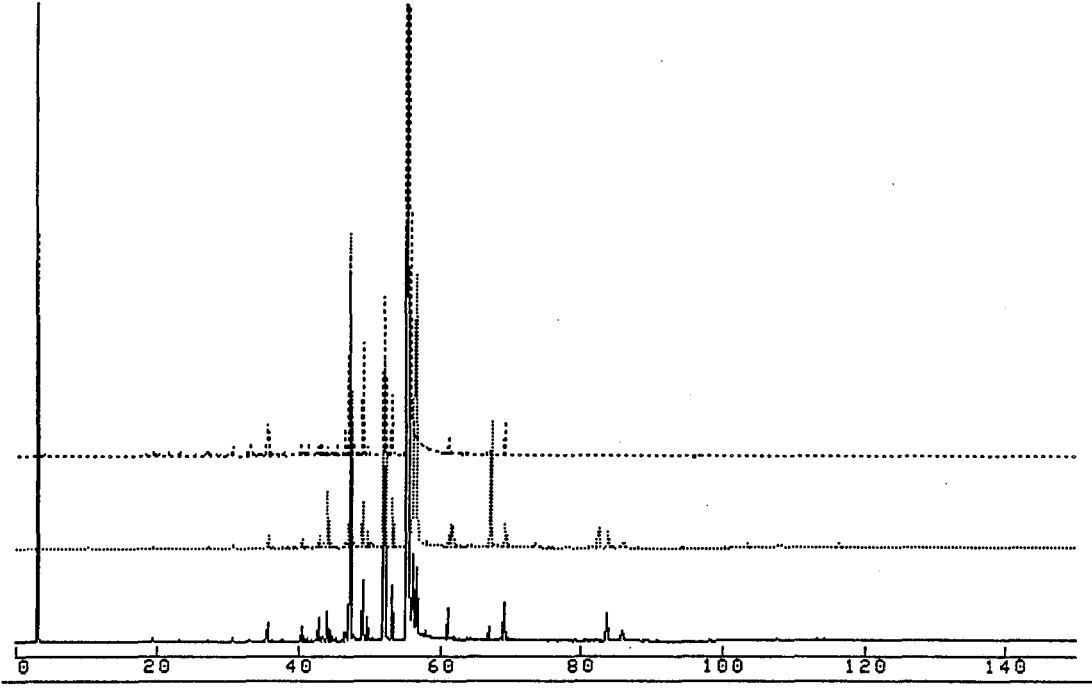
Şekil 4.9. "Essence Absolue de Rose" (ST₁)'in Gaz Kromatogramı



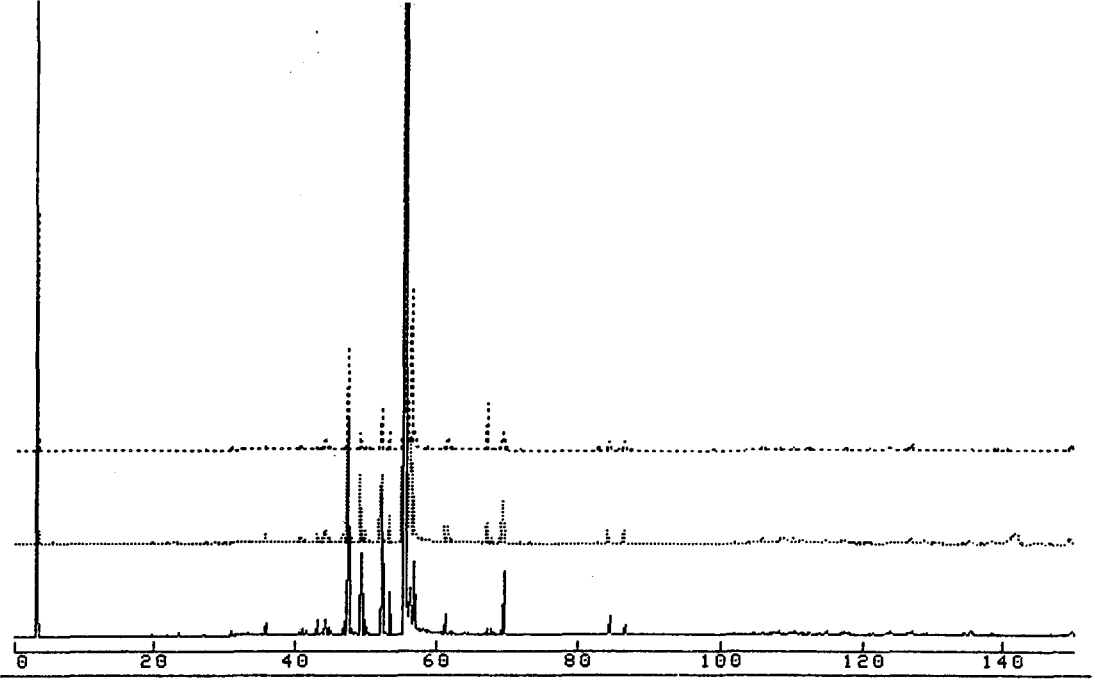
Şekil 4.10. Moleküler Distilasyon I. Çalışmadan Elde Edilen Numunelerin (P₁, P₂) Gaz Kromatogramları



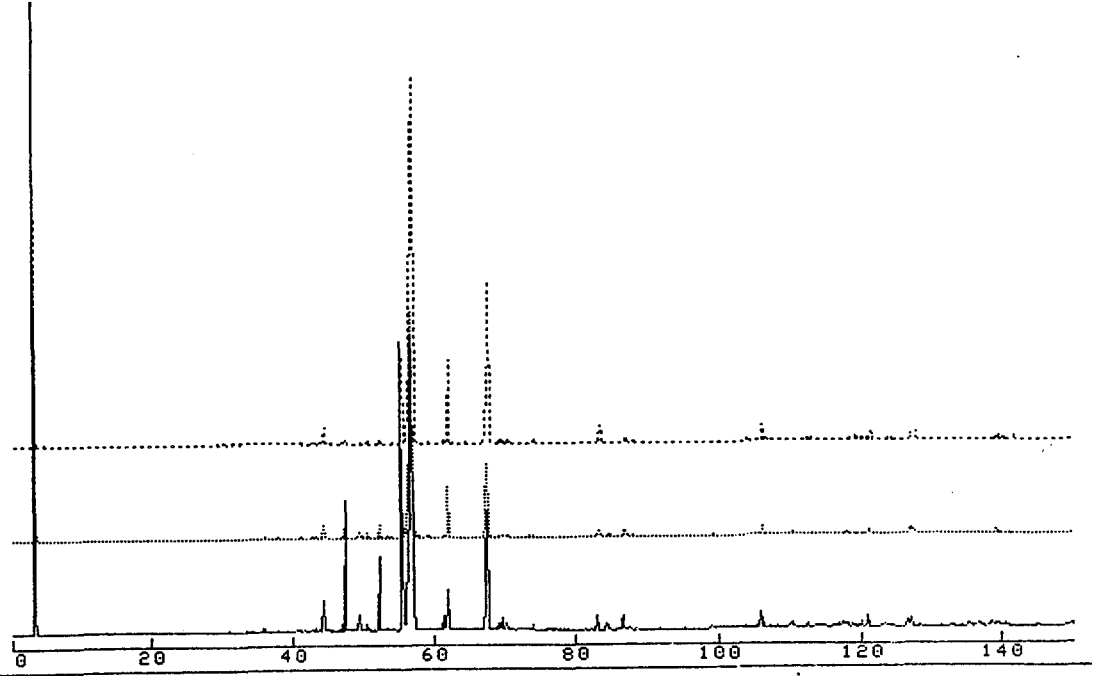
Şekil 4.11. Moleküler Distilasyon II. Çalışmadan Elde Edilen Numunenin (P₃) Gaz Kromatogramı



Şekil 4.12. Moleküler Distilasyon III. Çalışmadan Elde Edilen Numunelerin (P₄-P₆) Gaz Kromatogramları



Şekil 4.13. Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkretinden Kademeli Süzme İşlemiyle Elde Edilen 1, 2 ve 3. Numunelerin (K₁-K₃) Gaz Kromatogramı



Şekil 4.14. Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkretinden Kademeli Süzme İşlemiyle Elde Edilen 4, 5 ve 6. Numunelerin (K₄-K₆) Gaz Kromatogramı

Tablo 4.4 Gül Absolüsü Analiz Sonuçları

Pik No	Bileşikler	A	B	C	D	E	F	G	H	I
5	etanol	0.01	-	0.14	0.02	0.15	1.34	0.56	0.07	1.28
31	n-hekzanol				e					
32	cis-roz oksit	0.23	0.07	0.04	0.02		0.06	0.04	0.02	0.04
33	trans-roz oksit						e			
34	(Z)-3-hekzen-1-ol	0.05	0.06	-						
36	nonanal				e					
39	6-metil-5-hepten-2-ol				0.05			0.06	0.11	0.05
43	pentadekan	0.26	0.05	0.22	0.12	0.15	0.20	0.11	0.11	0.13
44	benzaldehit									
46	linalol	0.56	0.14	0.08	0.04	0.11	0.14	0.07	0.06	0.08
48	α -guayen	0.53	0.08	0.30	0.39	0.14	0.30	0.24	0.17	0.33
49	terpinen-4-ol									
50	β -karyofillen	0.56	0.05	e	0.02	0.17	-		0.03	0.04
52	sitronellil format	0.07	0.02	0.06					0.02	0.04
53	sitronellil asetat	0.55	0.02	0.09	0.12	0.10	0.08	0.06	0.05	0.15
54	α -humulen		0.07	0.25	0.21	0.25	0.23	0.17	0.15	0.28
55	neral	0.40	0.07	0.14	0.08	0.16	0.20	0.09	0.07	0.13
56	α -terpineol		e		e		0.06			
57	γ -muuroolen	0.16	0.10	0.06	0.28	0.11	0.14	0.05		
58	germakren-D	0.15	0.09	0.09	0.19	1.62	1.89	1.14	0.05	1.09
59	heptadekan	0.77	0.02	1.86	0.74					
60	δ -guayen	0.74	0.12	0.34		0.19	0.21	0.12	0.15	0.45
63	geranial	0.07	0.14		0.18	0.38	0.57	0.24	0.20	
64	heptadeken	0.09	0.20		0.09					0.05
65	α -farnesen	0.03	0.05		0.04					0.42
66	geranil asetat	0.75	0.13	0.48	0.51	0.38	0.61	0.44	0.32	0.54
67	sitronellol	18.70	3.57	9.67	8.77	10.41	9.60	7.23	8.12	11.91
68	2-feniletıl format	0.12	0.05	0.12		0.09	0.16	0.17	0.14	0.16
69	nerol	5.68	1.20	2.81	1.95	3.25	4.37	2.90	1.95	2.47
70	oktadekan				0.29					
71	2-feniletıl asetat	0.77	0.16	0.63		0.37	0.47	0.36	0.27	0.52
72	geraniol	13.98	2.91	6.98	5.15	8.42	10.87	7.43	5.34	6.05
74	benzil alkol	0.51	1.61	0.69	0.90	0.92	0.59	1.18	1.17	0.81
75	feniletıl alkol	44.14	86.02	46.65	62.97	53.99	49.59	61.06	65.94	53.25
76	nonadekan	2.62	0.24	13.03	3.25	6.52	6.05	4.70	6.75	4.91
77	nonadeken	1.03	0.07	4.96	3.79	4.60	5.03	4.89	0.03	3.59
79	β -feniletıl izovalerat									
80	metil öjenol	1.37	0.38	0.93	0.78	1.15	0.80	0.81	0.82	1.16
81	eikosan	-	-	0.76	0.12	0.12	0.16		0.20	0.12
82	(E)-9-eikosen	0.08	0.03	0.14	0.13			0.09	0.06	0.03
83	(Z)-nerolidol				0.01					0.03
84	heneikosan	0.26	-	2.92	0.34	0.47	0.42	0.25	0.27	0.35
86	(E)-3-eikosen	-	-	0.19	0.20	0.19	0.20	0.12	0.13	0.15
87	(E)-5-eikosen	e	-	0.30	0.23	0.26	0.27	0.05	0.04	0.05
88	öjenol	2.34	0.70	0.51	1.40	1.60	2.05	1.54	1.14	1.47
89	dokosan				0.04					
90	trikosan					0.10	0.08	0.09	0.12	0.08
91	(Z)-9-trikosen*				0.79					
93	(E,E)-farnesol				0.78	0.39	0.35	0.22	0.19	0.33
94	sitronellil bütirat				0.08				0.07	0.05
95	tetrakosan				0.03					
97	heptakosan				0.19					

Tablo 4.4. (Devam)

Pik No	Bileşikler	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
5	etanol	0.10	0.11	e	e	e	0.02
8	α-pinen					e	
10	β-pinen					e	
12	sabinen					e	
15	mirsen					e	
19	limonen					e	
20	1,8-sineol					0.03	
24	1-pentanol					e	
25	γ-terpinen						
27	p-simen					0.04	
28	terpinolen					0.04	
31	n-hekzanol	e	e	e	e	e	e
32	cis-roz oksit	0.06	0.05	e	e	e	e
34	(Z)-3-hekzen-1-ol	0.03	e	e	e	e	e
30	6-metil-5-hepten-2-ol	0.07	0.06	e	e	e	e
43	pentadekan	0.13	0.12	0.12	0.09	0.04	0.04
46	linalol	0.05	0.04	e	0.05	e	e
48	α-guayen	0.49	0.36	0.31	0.16	0.06	0.04
51	hekzadekan	0.03	0.03	e	0.03	e	0.02
52	sitronellil format	0.03	e	e	e	e	e
53	sitronellil asetat	0.14	0.11	0.10	0.06	0.03	e
54	α-humulen	0.22	0.18	0.16	0.08	0.03	0.20
55	neral	0.09	0.07	0.06	0.03	e	e
56	α-terpineol						0.04
57	γ-muurolen	0.33	0.27		0.14	0.05	0.03
58	germakren-D	0.21	0.18		0.08		e
59	heptadekan	0.44	0.83	1.12	1.17	1.38	0.91
60	δ-guayen				0.09	0.04	0.03
63	geranial	0.21	0.17	0.14	0.09	0.05	0.02
64	heptadeken	0.08	0.08	0.08	0.05	e	0.02
65	α-farnesen	0.04	0.04	e	e	e	e
66	geranil asetat	0.50	0.43	0.40	0.21	0.10	0.05
67	sitronellol	8.68	7.51	6.94	3.71	1.89	1.01
68	2-feniletıl format	0.09	0.06	0.04	e	e	0.31
69	nerol	1.95	1.67	1.55	0.81	0.36	0.20
70	oktadekan	0.36	0.28	0.24	0.11	e	e
71	2-feniletıl asetat	0.04	0.11	0.19	0.31	0.38	0.31
72	geraniol	5.02	4.44	4.22	2.23	1.25	0.59
74	benzil alkol	1.21	0.92	0.72	0.28	0.06	0.02
75	feniletıl alkol	65.44	55.73	46.72	22.13	8.25	3.56
76	nonadekan	2.06	6.90	15.51	37.58	53.44	56.92
77	nonadeken	4.39	3.29	3.34		1.20	
78	dodekanol	0.05	0.05	0.05	0.14	e	0.03
79	β-feniletıl isovalerat	0.06	0.08	0.10	0.16	0.08	0.06
80	metıl öjenol	0.78	0.64	0.63	0.35	0.22	0.11
81	eikosan	0.08	0.35	0.98	2.68	4.03	4.90
82	(E)-9-eikosen	0.15	0.11	0.09	0.08	0.08	0.04
83	(Z)-nerolidol	0.03	e	e	e	e	e

84	heneikosan	0.13	1.09	3.11	8.76	11.94	15.89
86	(<i>E</i>)-3-eikosen	0.15	0.16	0.17	0.05	0.03	e
87	(<i>E</i>)-5-eikosen	0.16	0.22	0.27	0.28	0.27	e
88	öjenol	1.44	1.29	1.23	0.72	0.43	0.39
90	trikosan	e	0.15		0.97	1.08	1.64
91	(<i>Z</i>)-9-trikosen*	0.73	0.67		0.47	0.32	0.15
92	(<i>E,E</i>)-farnesol	0.52	0.06		0.23	0.23	0.19
93	laurik asit					0.05	0.05
94	sitronellil bütirat*	0.06	0.06	0.07	0.04	e	e
95	tetrakosan					0.15	0.23
96	feniletıl benzoat	0.12	0.11	0.14	0.26	0.11	0.30
97	heptakosan					0.14	0.14

Tablo 4.4. (Devam)

Pik No	Bileşikler	L	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	M ₆	M ₇	M ₈
5	etanol	2.55	0.79	0.86	1.24	0.31	0.04	0.30	0.01	0.01
18	2-metil-1-bütanol	0.02								
31	<i>n</i> -hekzanol		0.01	0.01						
32	<i>cis</i> -roz oksit	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03				
33	<i>trans</i> -roz oksit									
34	(<i>Z</i>)-3-hekzen-1-ol		0.01	0.01	0.01	0.01				
43	pentadekan	0.11	0.11	0.11	0.11	0.09	0.07	0.05		
45	β -burbonen		0.01	0.01					0.04	
46	linalol	0.04	0.04	0.10	0.04	0.04	0.02	0.01		
47	β -elemen		e							
48	α -guayen	0.26	0.31	0.30	0.29	0.23	0.14	0.09	0.05	
49	terpinen-4-ol									
50	β -karyofillen	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01		
51	heksadekan	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03				
52	sironellil format	0.03	0.03	0.07	0.03	0.02	0.01	0.01		
53	sironellil asetat	0.09	0.11	0.10	0.10	0.08	0.05	0.03	0.02	
54	α -humulen	0.19	0.19	0.19	0.19	0.16	0.10	0.07	0.04	
55	neral	0.08	0.09	0.08	0.09	0.07	0.04	0.03	0.01	
56	α -terpineol	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
57	γ -muurolen	0.13	0.15	0.14	0.14	0.12	0.08	0.05	0.03	
58	germakren-D	0.13	0.16	0.15	0.01	0.01	0.08	0.04	0.02	
59	heptadekan	0.66	0.62	0.66	0.72	0.65				
60	δ -guayen		e	0.30	e	e	0.65	0.61	0.54	0.24
62	geranial	0.17	0.20	0.07	0.07	0.16	0.10	0.07	1.29	0.01
64	heptadeken	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.09	0.08	0.02	
65	α -farnesen	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	
66	geranil asetat	0.03	0.44	0.43	0.44	0.38	0.26	0.18	0.11	0.02
67	sironellol	6.90	6.96	6.78	7.00	6.23	4.23	3.21	1.87	0.43
68	2-feniletıl format	0.11		0.08	0.12	0.06	0.08	0.03	0.01	
69	nerol	1.69	1.79	1.65	1.70	1.52	1.05	0.75	0.41	0.09
70	oktadekan									
71	2-feniletıl asetat	0.30	0.31	0.30	0.31	0.28	0.19	0.10	0.05	
72	geraniol	4.42	4.42	4.30	4.47	4.00	2.83	2.14	1.30	0.32
74	benzil alkol	0.92	1.03	0.95	0.96	0.91	0.50	0.30	0.07	0.01
75	feniletıl alkol	56.96	56.57	55.65	55.71	47.82	30.99	21.31	7.46	1.77
76	nonadekan	6.54	4.89	7.14	6.99	7.86	-	0.02	0.14	0.09
77	nonadeken	2.74	2.93	2.87	2.97	1.99	15.40	17.31	20.48	12.62
80	metıl öjenol	0.66		0.65	0.72	0.62	0.50	0.33	0.21	
81	eikosan	0.54		0.69	0.50	0.95				0.06
82	(<i>E</i>)-9-eikosen	0.10		0.12	0.12	0.17	2.12	2.47	3.36	2.51
84	heneikosan	2.25	1.50	3.04	1.69	4.80				
86	(<i>E</i>)-3-eikosen	0.16	0.15	0.11	0.19	0.16	11.40	14.46	21.21	17.03
87	(<i>E</i>)-5-eikosen	0.18	0.15	0.17	0.19	0.21				
88	öjenol	1.51	1.44	1.41	1.49	1.44	1.14	0.82	0.58	0.20
90	trikosan	0.38	0.21	0.65	0.17	0.82	0.09		4.77	
91	(<i>Z</i>)-9-trikosen*	0.70	0.69	0.65	0.74	0.67	3.10	3.24	4.77	3.94
92	(<i>E</i>)-farnesol	0.74	0.69	0.71	0.74	0.70	0.42	0.28	0.24	0.13
94	sironellil bütirat			0.04	0.04	0.06	0.01			
95	tetrakosan		0.10			0.37	0.99	1.14	1.15	2.57
96	feniletıl benzoat		0.60	0.08	0.47	0.25	1.09	1.01	0.18	

Tablo 4.4.(Devam)

Pik No	Bileşikler	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	N ₆	N ₇	N ₈
5	etanol	0.77	0.01	0.64	0.63	0.01	0.01		
31	<i>n</i> -hekzanol	0.01	e						
32	<i>cis</i> -roz oksit	0.04	0.04	0.02	0.01				
33	<i>trans</i> -roz oksit								
34	(<i>Z</i>)-3-hekzen-1-ol	0.02	0.01		0.01				
42	sitronellal		e						
43	pentadekan	0.11	0.11	0.10	0.07	0.04	0.03		
44	benzaldehit								
45	β -burbonen	0.02	0.01		0.01				
46	linalol	0.05	0.04	0.33	0.02	0.01	0.03		
48	α -guayen	0.31	0.29	0.22	0.13	0.07	0.04	0.25	
49	terpinen-4-ol								
50	β -karyofillen	0.03	0.11	0.02	0.01	0.01	0.01		
52	sitronellil format	0.03	0.03	0.02	0.01	e	0.01		
53	sitronellil asetat	0.10	0.10	0.08	0.05	0.03	0.02		
54	α -humulen	0.19	0.19	0.15	0.10	0.05	0.03		
55	neral	0.08	0.01	0.06	0.04	0.02	0.01		
57	γ -muurolen	0.14	0.14	0.12	0.07	0.04	0.73		
58	germakren-D	0.15	0.15	0.12		0.04	0.03		
59	heptadekan	0.56	0.85	0.13	0.78	0.57	0.48		
60	δ -guayen	e	e	e	e	0.05			
63	geranial	0.19	0.20	0.15	0.08	0.06	0.03		
64	heptadeken	0.06	0.08	0.07		e	0.03		
65	α -farnesen		0.03		0.01	0.01	0.01		
66	geranil asetat	0.44	0.43	0.36	0.23	0.14	0.08	0.02	
67	sitronellol	6.80	6.66	5.80	4.12	2.45	1.58	0.38	0.16
68	2-feniletıl format	0.13	0.11	0.08	0.01	0.02			
69	nerol	1.67	1.62	1.40	0.95	0.57	0.36	0.07	0.03
70	oktadekan								
71	2-feniletıl asetat	0.31	0.30	0.23	0.17	0.98	0.04		
72	geraniol	4.35	4.19	3.73	2.38	1.53	1.02	0.28	0.12
74	benzil alkol	0.96	0.85	0.72	0.35	0.26	0.13		
75	feniletıl alkol	55.57	53.31	43.64	24.61	17.83	8.99	0.86	0.51
76	nonadekan	3.24	9.93	12.67	4.35	0.01	1.65	0.05	0.04
77	nonadeken	2.31	2.15	2.07	18.98	20.07	25.62	20.18	15.33
80	metil öjenol	0.67	0.68	0.64	0.41	0.21	4.45	0.05	
81	eikosan	0.16	0.71	1.12	0.05			0.16	
82	(<i>E</i>)-9-eikosen	0.12	0.12	0.12	2.85	2.44		4.02	3.65
84	heneikosan	0.51	2.07	4.14	0.55				
86	(<i>E</i>)-3-eikosen	0.22	0.14	0.18	16.21	11.60	25.96	28.80	
87	(<i>E</i>)-5-eikosen	0.22	0.18	0.19					
88	öjenol	1.47	1.42	1.25	0.30	0.81		0.23	0.11
90	trikosan	0.05	0.18	0.40	0.08				
91	(<i>Z</i>)-9-trikosen*	0.69	0.69	0.65	3.96	1.62	-		
92	(<i>E,E</i>)-farnesol	0.60	0.81	0.82					
93	sitronellil bütirat	0.03	0.04	0.04	0.04		0.03		
95	tetrakosan	0.03	0.05	0.19	0.89	0.53	0.97	1.57	1.35
96	feniletıl benzoat	0.93	0.15	0.38	0.16	0.19	0.80	0.36	

Tablo 4.4. (Devam)

Pik No	Bileşikler	O	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	R
5	etanol	1.06			0.05				0.22
8	α -pinen	0.02		0.26	0.68	0.05	0.26	e	
10	β -pinen	0.01		0.08	0.16	0.02	0.08	e	
12	sabinen			0.05	0.11	0.02	0.05	e	
15	mirsen	0.02		0.18	0.32	0.08	0.17	0.04	
16	α -terpinen				e				
17	heptanal			0.02	0.05	e	0.02	0.03	
18	limonen	0.03		e		e	e	e	
19	1,8-sineol	0.03			0.03	e	e	e	
21	(E)-2-hekzenal			e	0.02	e	e	e	
23	(Z)- β -osimen			0.02					
26	(E)- β -osimen								
27	<i>p</i> -simen	0.01							
29	(E)-3-hekzen-1-ol	0.02							
31	n-hekzanol			e	0.03	0.02	e	0.03	
32	<i>cis</i> -roz oksit			0.04	0.08	0.04	0.04	0.08	
33	<i>trans</i> -roz oksit			e	e	e	e	0.01	
36	nonanal	e		e	0.03	e	e	0.06	
37	<i>cis</i> -linalol oksit			e			e		
39	6-metil-5-hepten-2-ol	0.04							
40	<i>trans</i> sabinen hidrat		0.01	0.05	0.08	0.06	0.05	0.17	
41	<i>trans</i> -linalol oksit			0.02	e	e		0.03	
42	sitronellal			e	e	e			
43	pentadekan	0.16	0.07	0.16	0.18	0.17	0.16	0.19	0.18
46	linalol		0.01	0.04	0.06	0.04	0.04	0.19	
47	β -elemen				e			e	
48	α -guayen	0.38	0.11	0.44	0.60	0.57	0.44	0.73	0.46
49	terpinen-4-ol								
50	β -karyofillen	0.04	0.01	0.02	0.04	0.03	0.02	0.06	
51	hegzadekan	0.01	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	
52	sitronellil format		0.01	0.05	0.03	0.03	0.02	0.06	e
53	sitronellil asetat	0.03	0.04	0.14	0.16	0.17	0.13	0.01	0.18
54	α -humulen	0.03	0.07	0.24	0.23	0.24	0.18	0.17	0.15
55	neral	0.11	0.02	0.10	0.09	0.02	0.06	0.13	e
56	α -terpineol	0.02	0.02	0.06	0.07	0.07	0.05	0.08	
57	γ -muurolen	0.22	0.06	0.16	0.37	0.43	0.31	0.34	0.51
58	germakren-D	0.17	0.08	0.21	0.37	0.43	0.19	0.20	0.32
59	heptadekan	0.71	1.04	0.48	0.42	0.61	1.41	0.12	2.48
60	δ -guayen	0.25		0.23				0.02	
63	geraniol	0.09	0.06		0.21	0.21	0.16	0.19	0.24
64	heptadeken	0.07	0.10	0.06	0.06	0.10	0.07	0.02	0.36
65	α -farnesen	0.04	0.02	0.03	0.05	0.06	0.04	0.04	e
66	geraniol asetat	0.53	0.20	0.53	0.49	0.55	0.40	0.35	0.46
67	sitronellol	7.53	3.13	7.56	8.50	8.93	6.76	5.97	4.74
68	2-feniletıl format	0.09	0.04	0.21	0.21	0.20	0.13	0.44	e
69	nerol	1.81	0.72	1.95	2.13	2.16	1.58	1.41	1.09
70	oktadekan			0.42	0.35		0.25		
71	2-feniletıl asetat		0.09	0.05	0.06	0.34	0.19	0.42	0.21
72	geraniol	4.66	2.23	4.71	5.29	5.61	4.12	2.41	3.52
74	benzil alkol	0.97	0.21	1.25	1.29	1.16	0.85	2.14	0.20
75	feniletıl alkol	63.30	15.88	68.99	66.81	64.41	51.91	82.03	18.36
76	nonadekan	5.13	16.89	3.07	3.06	2.66	17.63	0.21	7.50
77	nonadeken	3.55	3.18	1.70	1.86	2.83		0.04	15.51

80	metil öjenol	0.79	0.38	0.69	0.72	0.94	0.59	0.21	0.93
81	eikosan	0.26	2.10	0.11	0.19	0.18	1.18	0.02	0.38
82	(E)-9-eikosen	0.11	0.27	0.02	0.05	0.14	0.05		1.00
83	(Z)-nerolidol	0.02	0.02	e	e	0.05	0.02		e
84	heneikosan	0.99	16.08	0.29	0.52	0.28	5.16	0.09	1.29
86	(E)-3-eikosen	0.13	0.12	e	e	0.07	0.03		1.67
87	(E)-5-eikosen	0.16	0.40	0.01	0.02	0.05	0.06		1.83
88	öjenol	1.73	0.90	1.49	1.39	1.64	1.17	0.45	2.04
89	dokosan	0.01		e		e	0.03		
90	trikosan	0.16	9.02	0.03	0.09	e	1.02	0.03	0.13
91	(Z)-9-trikosen*	0.90	0.99	0.46	0.56	0.96	0.62	0.05	2.54
92	(E,E)-farnesol		1.50	0.16	0.16	0.43	0.33	0.01	4.65
94	sitronellil bütirat		0.11						0.65
95	tetrakosan		3.44			0.03			
96	feniletıl benzoat		0.59						0.32
97	heptakosan		4.11			0.03	0.15		

Tablo 4.4. (Devam)

Pik No	Bileşikler	ST ₁	ST ₂	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
5	etanol	1.53	0.02			0.04	
8	α -pinen			1.19	0.39	0.15	0.05
10	β -pinen			0.18	0.08	0.05	0.03
12	sabinen			e	0.06	0.03	0.02
13	1-butanol						
14	2-propen-1-ol			0.35	0.21	0.13	0.10
17	heptanal			e	0.02	e	0.02
18	2-metil-1-butanol				0.01	e	0.01
19	limonen						0.01
20	1,8-sineol				0.01		0.01
24	1-pentanol						
25	γ -terpinen				0.08		
31	n-hekzanol	0.03		e	0.01	0.02	0.02
32	<i>cis</i> -roz oksit		0.22	e	0.02	0.04	0.04
34	(<i>Z</i>)-3-hekzen-1-ol		0.02	e	0.02	0.02	0.02
36	nonanal			e	0.02	e	e
39	6-metil-5-hepten-2-ol			e	0.05	0.05	0.05
43	pentadekan	0.21	0.13	e	0.16	0.15	0.14
44	benzaldehit	0.04		e		0.15	0.14
46	linalol	0.05	0.13		0.04	0.04	0.04
47	β -elemen				0.04		
48	α -guayen	0.46	0.42	0.46	0.45	0.41	0.43
49	terpinen-4-ol						
50	β -karyofillen	0.04	0.15	e	0.02	0.02	0.02
51	heksadekan	0.06	0.03		e	0.03	
52	sitronellil format	0.05	0.03		0.03	0.03	0.03
53	sitronellil asetat	0.14	0.09	e	0.12	0.11	0.12
54	α -humulen	0.26	0.25	0.20	0.20	0.22	0.21
55	neral			e	0.07	0.08	0.07
56	α -terpineol		0.09				
57	γ -muurolen		0.06	0.31	0.23	0.22	0.24
58	germakren-D	0.90	0.13	0.21	0.17	0.16	0.16
59	heptadekan		0.55	0.71	0.63	0.63	0.69
60	δ -guayen	e	e		0.01	e	e
61	benzil asetat						
62	neril asetat	0.59					
63	geranial		0.26	e	0.16	0.16	0.15
64	heptadeken		0.09	e	0.07	0.07	0.07
65	α -farnesen		0.02		0.03	0.03	0.03
66	geranil asetat	0.39	0.53	0.63	0.46	0.50	0.49

67	sitronellol	10.16	8.25	6.91	6.14	6.05	6.33
68	2-feniletil format				0.02	0.17	0.15
69	nerol	2.42	2.13	1.74	1.43	1.43	1.49
70	oktadekan			0.35	0.33		0.31
71	2-feniletil asetat	1.26	0.41	e		0.33	0.02
72	geraniol	5.25	5.12	4.12	3.71	3.59	3.83
73	cis-geraniol aseton				1.01		
74	benzil alkol	0.84	0.97	1.05	1.01	0.85	0.83
75	feniletil alkol	59.26	67.50	62.37	53.92	53.44	50.75
76	nonadekan	2.42	2.04	6.26	8.06	7.97	
77	nonadeken	7.11	2.75	1.26	3.81	2.24	11.98
78	dodekanol				0.04	0.13	0.03
79	β -feniletil isovalerat				0.06	0.11	0.08
80	metil öjenol	1.36	0.69	0.70	0.72	0.72	0.80
81	eikosan	0.18	0.08	0.69	0.87	0.80	0.93
82	(E)-9-eikosen				0.16	0.08	0.19
83	(Z)-nerolidol				0.03		0.05
84	heneikosan	0.13	0.21	4.68	5.27	5.33	5.42
85	1-hekzadekanol*	0.23					
86	(E)-3-eikosen				0.16	0.11	0.13
87	(E)-5-eikosen				0.19	0.14	0.13
88	öjenol		1.50	0.98	1.06	1.08	1.18
90	trikosan			2.22	1.86	2.02	2.02
91	(Z)-9-trikosen*		0.66	0.44	0.42	0.42	0.63
92	(E,E)-farnesol			0.35	0.55	0.47	0.57
94	sitronellil bütirat				0.06	0.05	0.06
95	tetrakosan			0.87	0.22	0.03	0.47
96	feniletil benzoat				0.29	0.16	
97	heptakosan				0.04		0.37
98	oktakosan					0.46	0.05

Tablo 4.4.(Devam)

Pik No	Bileşikler	U	U ₁	U ₂	U ₃	U ₄	U ₅	U ₆
1	oktan				0.14			
2	aseton				0.22			
3	etil asetat			0.80				
4	nonan				0.61			
5	etanol	2.47						
6	pentanal			0.28				
7	2-butanol			0.10				
8	α -pinen			0.06	0.31	0.24		
10	β -pinen			0.07				
11	izoamil asetat				1.18			
12	sabinen			0.60				
15	mirsen			1.20	0.18			
16	α -terpinen			0.27				
18	2-metil-1-butanol			12.17				
19	limonen			0.30	0.28	0.05		
20	1,8-sineol			0.12	5.59	0.06	0.01	
25	γ -terpinen			1.78				
27	<i>p</i> -simen			2.24	1.90			
28	terpinolen			0.13		0.04		
30	6-metil-5-hepten-2-on					0.06		
31	<i>n</i> -heksanol						0.04	
32	<i>cis</i> -roz oksit	0.07			0.65			
34	(<i>Z</i>)-3-hekzen-1-ol						0.01	
36	nonanal				0.67			
39	6-metil-5-hepten-2-ol						0.05	
43	pentadekan	0.16	1.44	3.64		1.29		
44	benzaldehit					0.07		
46	linalol	0.06				1.80	0.02	
47	β -elemen	0.01	0.13	1.01				
48	α -guayen	0.40	0.69	10.36		0.38		
49	terpinen-4-ol							
50	β -karyofillen	0.04		10.88		1.12		
51	heksadekan		0.43					
52	sitronellil format	0.03			1.00			1.93
53	sitronellil asetat	0.36			15.52			
54	α -humulen							
55	neral	0.13				3.27		
56	α -terpineol	0.02		1.02			0.02	
57	γ -muurolen	0.23						
58	germakren-D			7.86	2.86			
59	heptadekan	0.70	7.76					
60	δ -guayen			13.33		0.16		
63	geranial	0.25		1.18	1.92	6.07		
64	heptadeken	0.09	1.03					
65	α -farnesen							
66	geranil asetat	0.53		1.82	22.95	0.11		
67	sitronellol	7.84		0.26		0.21	9.61	1.50
68	2-feniletıl format	0.10			2.52	0.56		
69	nerol	1.95		0.07			2.35	0.27
70	oktadekan		0.77					
71	2-feniletıl asetat	0.45				9.03		
72	geraniol	4.79		0.12		0.11	6.00	1.01
73	<i>cis</i> -geranil aseton							
74	benzil alkol	1.08					1.49	
75	feniletıl alkol	64.11		4.23	0.44	1.01	78.44	64.17
76	nonadekan	4.26	29.45	0.88		0.12		3.70

77	nonadeken	2.80	22.35	1.29		2.84		
79	β -feniletıl isovalerat				0.63			
80	metıl öjenol	0.76				24.14	0.01	
81	eikosan	0.18	2.48					
82	(E)-9-eikosen	0.12	2.38					
83	(Z)-nerolidol					0.37		
84	heneikosan	0.55	5.87	0.38				
86	(E)-3-eikosen	0.14	1.78					
87	(E)-5-eikosen	0.14	1.94					
88	öjenol	1.70				38.92	0.46	2.08
90	trikosan	0.08	1.08			1.14		
91	(Z)-9-trikosen*	0.83						
92	(E,E)-farnesol						0.47	
94	sitronellil bütirat	0.04						

- A: Basıt distılaysonla (3.2.3.1'e göre) Gülbırlık 1991 ürünü güıl konkretınden elde edılen uçucu yağ.
- B: A absölüsünden arta kalan yağ alt suyunun dıetıleterlı ekstresi
- C: Gülbırlık 1991 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.2.' de anlatılan yöntemle elde edılen absölü
- D: Erçetin 1992 güıl konkretınden 3.2.3.2.' de anlatılan yöntemle elde edılen absölü
- E: Gülbırlık 1991 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin ıkı kademedede yapılmasıyla elde edılen absölü
- F: Konur 1991 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin ıkı kademedede yapılmasıyla elde edılen absölü
- G: Erçetin 1991 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin ıkı kademedede yapılmasıyla elde edılen absölü
- H: Gülbırlık 1991 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin ıkı kademedede yapılmasıyla elde edılen absölü
- I: Gülbırlık 1994 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin ıkı kademedede yapılmasıyla elde edılen absölü
- K₁₋₆: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.3'e göre elde edılen altı fraksiyon
- L: Erçetin 1990 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.4'e göre elde edılen absölü
- M₁₋₈: Erçetin 1990 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.3 yöntemiyle elde edılen sekiz fraksiyon
- N₁₋₈: Erçetin 1990 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.3 yöntemiyle (Çalkalayıcıda karıştırılarak) elde edılen sekiz fraksiyon
- O: Erçetin 1990 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.5'e göre elde edılen absölü
- P₁: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma I'de kondenserde tutulan kısım
- P₂: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma I'de karbon buz tuzağında tutulan kısım
- P₃: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma II'de kondenserde tutulan kısım
- P₄: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de kondenserde tutulan kısım
- P₅: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de kondenserde tutulan kısım
- P₆: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de karbon buz tuzağında tutulan kısım
- R: Moleküler distılaysonla II.çalışmada arta kalan konkretten 3.2.3.2. de verılen yöntemle elde edılen absölü
- T₁: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma I'den alınan birinci numune
- T₂: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan birinci numune
- T₃: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan ıkinci numune
- T₄: Erçetin 1992 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan üçüncü numune
- U: Erçetin 1990 ürünü güıl konkretınden 3.2.3.2. ' e göre elde edılen absölü
- U₁₋₆: U kodlu absölünün kolon kromatografisinden alınan fraksiyonlar
- ST₁: "Essence Absolue de Rose-Pharmachim-Bulgarie"
- ST₂: "Absolue Rose Turque-Givaudan Roure"

Tablo 4.5. Gül Absolüsü 'nün Fiziko-Kimyasal Özellikleri

Yağ Örnekleri	d	[n] _D
A	0.9500	1.4975
B	0.9523	1.5210
D	0.9985	1.5140
E	0.9545	1.5030
F	0.9474	1.5020
G	0.9740	1.5090
H	0.9474	1.5100
I	0.9524	1.5060
L	0.9523	1.5010
O	0.9524	1.5100
P ₃	0.9523	1.5110
ST ₁	0.9524	1.5100
ST ₁	0.9523	1.5145
U	0.9500	1.5080
X	0.9502-0.9910	1.4846-1.5090

A: Basit distilasyonla (3.2.3.1'e göre) Gülbirlik 1991 ürünü gül konkretinden elde edilen uçucu yağ.

B: A absolüsünden arta kalan yağ alt suyunun dietileterli ekstresi

D: Erçetin 1992 gül konkretinden 3.2.3.2.' de anlatılan yöntemle elde edilen absolü

E: Gülbirlik 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin iki kademedede yapılmasıyla elde edilen absolü

F: Konur 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin iki kademedede yapılmasıyla elde edilen absolü

G: Erçetin 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin iki kademedede yapılmasıyla elde edilen absolü

H: Gülbirlik 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin iki kademedede yapılmasıyla elde edilen absolü

I: Gülbirlik 1994 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' de anlatılan yöntemin iki kademedede yapılmasıyla elde edilen absolü

L: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4 'e göre elde edilen absolü

O: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.5'e göre elde edilen absolü

P₃:Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6' daki yöntemle Çalışma II'de kondenserde tutulan kısım

U: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.2. ' e göre elde edilen absolü

ST₁: "Essence Absolue de Rose-Pharmachim-Bulgarie"

ST₂: "Absolue Rose Turque-Givaudan Roure"

X: Bulgar Gül Absolü Standartı

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Gül Yağı Çalışmaları

Türk gül yağının ana bileşikleri sitronellol, nerol ve geraniol'dür. Gül yağının özel kokusu bu maddelerin belli oranlarda bulunmasına bağlı olarak değişir. Yağın bileşiminde bulunan etil alkol miktarının yüksek olması fermantasyonun göstergesidir ve istenmeyen bir durumdur. Bununla birlikte etil alkolün gül yağının doğal bir bileşiği olduğu bilinmektedir. Ancak yüzdesinin düşük olması istenir. Ayrıca feniletıl alkol'de düşük yüzdesine rağmen koku karakterini etkileyen bir bileşiktir.

Bu beş bileşik ile sitronellol/geraniol oranları açısından incelenen yağlar ve literatür bilgileri Tablo 5.1'de özetlenmiştir.

Sitronellol oranı 1991 senesi fabrika gül yağlarında %32.23-39.14 arasında değişirken 1992, 1993 senesi fabrika gül yağlarında bu değer %42.09'a kadar çıkmaktadır. Sitronellol oranı köylü gül yağında %30.37, Turgutalp köylü gül yağında %28.93, laboratuvarı elde edilen gül yağında %30.77, Bulgar gül yağında ise %24.96 bulunmuştur. Bulunan bu değerler, literatürler de verilen sitronellol miktarları ile (Fabrika yağlarında %30-46, Köylü gül yağlarında %25-39, Bulgar gül yağında %24.36-33.40) uyum içerisinde.

Geraniol miktarı, Fabrika gül yağlarında %8.69-20.05, köylü gül yağında %25.01, Turgutalp köylü gülyagında %7.4, laboratuvarı elde edilen gül yağında %4.22 ve Bulgar gül yağında %21.27 olarak bulunmuştur. Bu değerlerden, literatürlerde geraniol için fabrika gül yağlarının (%8.5-16.65) değeri, bizim bulduğumuz değerden (%20.05) düşük, Köylü gül yağları (%20-30) ve Bulgar gül yağları (%18.47-21.40) için geraniol oranı önceden rapor edilen limitler arasında bulunmuştur. Literatürde Türk fabrika gül yağında geraniol oranı bizim bulgularımızdan düşük bulunmuştur. Yani bizim araştırmamızda geraniol oranı önce rapor edilen %16.65'ten %20.05'e kadar çıkmaktadır. Alt sınır ise aynıdır (%8.69'a karşılık, bu çalışmada %8.5).

Gaz kromatografik sonuçların karşılaştırılmasını basitleştirmek için yağların sitronellol/geraniol oranları belirlendi. Bu oran 1934 yılında Bulgar gül yağının kalitesinin belirlenmesi amacıyla Parry ve Seager tarafından kullanılmıştır (13). Fabrika gül yağlarında bu oran 1.61-4.91 arasında değişirken köylü yağında bu oran 1.21, Turgutalp köylü gül yağında 3.91 ve Bulgar gül yağında 1.17 olarak bulundu. Köylü gül yağı için bulunan bu değer, daha önce bulunan limitlerin içerisinde (0.83-1.92) kalmaktadır. Bulgar gül yağı için bulunan oranda, önce bulunan değerlerle

benzerlik gösterirken, Fabrika gül yağlarının sitronellol/geraniol oranı daha önceki çalışmalarda bulunan limitlerin üstüne çıkmaktadır. Bu oranlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Bu oranın 1'den biraz büyük olması halinde gül yağının aranan koku özelliklerini kazandığı, bu oranın 1.25-1.30 olması halinde ise en iyi koku karakterinin elde edildiği bildirilmiştir (4). Bu oranın 1'in altında kalması halinde ise kokunun hafif otsu karakter kazandığı ifade edilmiştir.

Türk köylü ve fabrika yağlarının belli oranda karıştırılması sonucu elde edilen gül yağında 1.87 sitronellol/geraniol oranı elde edilmiş, bu karışımın koku değerlendirmesi sonucu diğer gül yağı örneklerinden daha iyi koku özelliklerine sahip olduğu gözlenmiştir.

Aşırı fermente olmuş gül çiçeklerinden distillenen yağda sitronellol yüzdesinin yüksek, geraniol yüzdesinin ise düşük olduğu belirlenmiştir. Sitronellol/geraniol oranının bilhassa fabrika yağlarında yüksek çıkmasının sebebi budur. Zira, üretim sırasında beklemek durumunda kalan güller çuval içinde kızışarak değişik oranlarda aşırı fermentasyona maruz kalmaktadırlar. Bu da yağın kalitesini etkileyici bir faktör olarak Türk gül yağının karakterini belirlemektedir.

Köylü yağlarında ise güller hemen işlendiklerinden böyle bir sorun yoktur ve bu oran kaliteli addedilen Bulgar gül yağındaki gibi 1'in biraz üstündedir. Ancak direk ateşte kaynama sonucu parfümcülerin "haşlanmış lahana" tabir ettikleri koku oluşmaktadır. Yine de bu yağın koku karakterlerinin Bulgar gül yağına daha yakın bulunduğu ifade edilmiştir.

Nerol miktarı fabrika gül yağlarında %4.38-10.17, köylü gül yağında %10.19, Turgutalp köylü gül yağında %4.52, laboratuvarında elde edilen gül yağında %1.36 ve Bulgar gül yağında %9.82 olarak bulunmuştur. Bulunan nerol miktarları, literatürlerde Türk fabrika gül yağı için verilen değerler (%3.60-8.89)'den yüksek bulunurken, köylü gül yağı için bulunan değer limitler içerisinde (%6.62-14.0) kalmaktadır. Bulgar gül yağındaki miktar ise daha önce %5.90-9.55 arasında bulunan değere yakın olarak elde edilmiştir.

Nerol, geraniol'ün izomeridir. Nerol'de geraniol gibi gülsü karaktere sahiptir. Ayrıca tazelik verir. Ancak, geraniol yüzdesinin düşük olduğu hallerde nerol'ün tazelik özelliği yerine narenciye karakteri ortaya çıkar.

Feniletıl alkol, fabrika gül yağlarında %1.11-2.23, Köylü yağında %2.59, Turgutalp köylü gül yağında %0.19, laboratuvarında elde edilen gül yağında %0.62 ve Bulgar gül yağında ise %0.98 olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürlerde fabrika gül yağı (%0.80-2.60), köylü gül yağı (%1.85-3.55) ve Bulgar gül yağı (%0.87-1.45) için verilen değerlere uygundur.

Tablo 5.1. Gül Yağlarında Bulunan Ana Bileşikler ve Yüzdeleri

	etanol	sitronellol	nerol	geraniol	feniletil alkol	sitronellol / geraniol
1991 Basmakçı gül Yağı	0.65	32.23	10.17	20.05	1.26	1.60
1991 Konur Gül Yağı	2.51	33.16	6.39	14.97	2.23	2.22
1991 Rosette Gül Yağı	3.77	34.05	7.94	18.79	2.07	1.81
1991 Gülbirlik Gül Yağı	2.45	39.14	5.62	11.17	1.38	3.50
1992 Gülbirlik Gül Yağı	3.87	42.09	4.55	8.69	1.11	4.84
1993 Gülbirlik Gül Yağı	1.55	42.05	5.82	11.32	1.39	3.71
1993 Erdoğan Gül Yağı	2.87	40.91	4.38	8.32	1.21	4.92
Turgutalp köylü Gül Yağı	-	28.93	4.52	7.40	0.19	3.91
1991 Köylü Gül Yağı	0.16	30.37	10.19	25.01	2.59	1.21
<i>R. damascena</i> Lab.çalışması	0.01	30.77	1.63	4.22	0.62	7.29
Bulgar gül yağı	0.52	24.96	9.82	21.27	0.98	1.17
Gülbirlik Gül Yağı (1980-1981) (2, 45)	0.31-0.78	56.69-56.71		(+neral) 8.02-8.16	(menton+ nonanal+ dekanal) 1.30-2.25	-
Erçetin Gül Yağı (1979-1980-1981) (2, 45)	0.00-0.001	48.16-56.26		(+neral) 8.43-14.72	(menton+ nonanal+ dekanal) 0.80-1.29	-
Gürkan Gül Yağı (1981-1982) (2, 45)	0.01-0.05	48.00-48.01		(+neral) 8.38-14.46	(menton+ nonanal+ dekanal) 1.64-2.14	-
Türk Gül Yağı (3, 45)	5.14	45.04	3.60	11.87	(+dekanal) 1.88	3.79

Fabrika Gül Yağı (1986-1990) (4-6)	0.50-5.18	30.57-45.83	4.52-8.89	8.50-16.65	1.16-2.60	2.30-4.84
Türk Köylü Gül Yağları (1987-1990) (4-6)	0.00-1.67	25.04-38.97	7.50-13.96	20.05-31.80	1.85-3 55	0.83-1.92
Türk Köylü Gül Yağı (3,24)	-	28.20	6.62	26.33	(+dekanal) 2.58	1.07
Bulgar Gül Yağı (3, 24)	1.43	33.40	5.90	18.47	(+dekanal) 1.45	1.81
Bulgar Gül Yağı (4-6)	0.51	24.36	9.55	21.40	0.87	1.14

Feniletil alkol güle çiçeksi karakter kazandıran bir bileşiktir. Su da çok çözünmesinden dolayı gül suyuna geçer ve gül yağında düşük oranda bulunur. Konkret'in de ana maddesidir.

Gül yağlarının doğal bir bileşiği olarak kabul edilen etil alkol fabrika gül yağlarında %0.65-3.87, köylü gül yağında %0.16, laboratuvarında elde edilen gül yağında %0.01 ve Bulgar gül yağında %0.52 olarak bulunurken Turgutalp köylü gül yağında etil alkol'e rastlanmamıştır. Bu değerler literatürlerde verilen fabrika gül yağı (%0.00-5.18), köylü gül yağı (%0.00-1.67) ve Bulgar gül yağı (%0.51-1.43) değerleri ile uyum göstermektedir.

Türk gül yağının kimyasal bileşimiyle ilgili daha önce yapılan çalışmalarda yağın %98'ini oluşturan 53 bileşik tespit edilmiş (3, 24), daha sonra ise aydınlatılan bileşik sayısı 68'e (4-6) ulaşmıştır. Bu çalışmada ise gül yağı içerisinde bulunan 93 bileşik GC ve GC/MS çalışmaları sonucunda tanımlanmıştır. Daha önce Türk gül yağı üzerinde yapılan çalışmalarda belirlenemiyen perillen (%0.00-0.1), β -burbonen (%0.01-0.02), *cis*-geranil aseton(ester), feniletil benzoat (%0.32), β -elemen (%0.00-0.03), α -farnesen (%0.05-0.21), dodekanol (%0.03-0.23), β -feniletil izovalerat (%0.10-0.56), (E)-3-eikosen (%0.06-0.16), limonen (%0.00-0.10) yanında gül yağı içerisinde çok az miktarlarda bulunan tridekan, n-hekzanol, *cis* ve *trans*-linalol oksit, karyofillen, germakren-D, 2-feniletil format, (Z)-9-trikosen, sitronellil bütirat, laurik asit ve tetrakosan ilk olarak burada rapor edilmektedir.

Türk gül yağı örneklerinde bazı fiziko-kimyasal parametreler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir. Tablo'da, TSE monografında (99) her analiz için belirlenen sınır değerler de karşılaştırma amacıyla verilmiştir. Bulgar gül yağı örneğinde tarafımızdan ölçülen değerlerle, Bulgar standartında ki (24) değerler referans olarak belirtilmiştir. Tablo incelendiğinde optikçe aktiflik, kırılma indisi, donma başlangıcı, ester ve asit indisi değerlerinin sınırlar içersine girdiği görülmektedir. Sadece bazı yoğunluk değerleri farklılık göstermiştir. Yayınlanmış standartlarda yoğunluk 0.8440-0.8680 iken, fabrika gül yağları üzerinde yapılan fiziko-kimyasal analizlerde yoğunluk 0.8600-0.8947 arasında değişirken Bulgar gül yağında 0.8571, Turgutalp köylü gül yağında ise 0.90 olarak bulunmuştur.

Gül yağlarının gaz kromatografik analiz sonuçlarına göre, ana bileşiklerin miktarları köylü ve fabrika gül yağlarının oldukça farklı bir karaktere sahip olduğunu göstermektedir. Bu da distilasyon tekniğinin farklılığıyla izah edilebilir. Aynı zamanda bu veriler köylü gül yağının Bulgar gül yağına benzerliğini de ortaya koymuştur. Ancak yine de bazı istenmeyen koku özellikleri taşıdığından köylü gül yağı fabrika gül yağından daha ucuza alıcı bulmaktadır.

5.2. Headspace Çalışmaları

1994 yılı gül sezonunuda Isparta'dan temin edilen *R.damascena* çiçeklerinin aktif kömür (Supelco)'le yapılan headspace çalışmasında (A) karbondisülfid ile alınan numunenin analizi sonucunda ana bileşik olarak %31.35 feniletil alkol, %23.60 sitronellol, %5.99 α -pinen, %4.09 nerol, %3.69 mirsen ve %3.39 geraniol bulunurken, aynı numunede Porapak Q kullanılarak yapılan headspace çalışmasından hekzan ile alınan numunede (B) ana bileşik olarak %52.09 sitronellol, %12.09 feniletil alkol, %6.13 geraniol ve %5.86 nerol bulunmuştur.

1992 yılı ürünü Erçetin gül konkretinden Porapak-Q ile yapılan headspace çalışmasından hekzanla alınan numunede (C) ana bileşik olarak feniletil alkol %44.03, sitronellol %9.12, α -pinen %9.05 ve mirsen %4.89 olarak bulunmuştur. Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden aktif kömür (Merck) kullanılarak yapılan headspace çalışması sonucunda kolonun eterle yıkanması sonucu alınan numunede (D) feniletil alkol %46.73, α -pinen %10.36, 1-butanol %5.86 ve mirsen %3.07 olarak bulunurken, 2,5-dimetil stiren, 1,2,4-trimetil benzen, mirtenal.....gibi maddelere sadece bu çalışmada (D) rastlanmıştır. Bu çalışma gül konkriti üzerinde yapılmış olan ilk headspace çalışmasıdır.

Geçmiş yıllarda *Rosa damascena* ile ilgili kapsamlı bir headspace çalışmasına rastlanmamıştır. Tek çalışma 1987 yılında *Rosa* türleriyle yapılan çalışmadır. Bu headspace çalışmasında, *Rosa damascena*'nın %32 feniletil alkol, %18 sitronellol ve %17 geraniol içerdiği rapor edilmiştir (44, 51).

Diğer gül türleri ile genellikle Dinamik Headspace metodu kullanılarak yapılan çalışmalarda adsorban olarak porapak Q (45, 47, 49, 52), Tenax (51, 53) ve aktif kömür (43, 91) kullanılmıştır.

Gül çiçekleri ile adsorban olarak aktif kömür kullanılarak yapılan headspace çalışması sonucunda bulunan feniletil alkol ve sitronellol miktarları literatürde verilen değerlerle benzerlik göstermektedir. Literatürde geraniol %17 gibi yüksek bir rakam bulunurken, bizim çalışmamızda %3.4 olarak bulunmuştur. Ayrıca gül çiçeklerinin porapak Q kullanılarak yapılan headspace çalışmasında ana bileşik olarak sitronellol %52 gibi yüksek bir değerle elde edilmiştir. Tek bir çalışma yapıldığından bu farklılığın sebepleri izah edilememektedir.

5.3. Gül Absolü Eldesi Çalışmaları

a) Gülbirlik 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.1'de ki metod kullanılarak %12 verimle uçucu yağ (A) elde edilmiştir. İşlemden sonra yağ alt suyu alınarak dietileter

ile üç kere ekstre edilmiş, eterli faz rotavaporda yoğunlaştırılarak %10 verimle ikinci yağ (B) elde edilmiştir. Aynı konkret numunesinden 3.2.3.2'de ki metod kullanılarak %63.6 verimle absö (C) elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin GC ve GC/MS analizleri sonucunda bulunan değerler Tablo 4.4.'de görülmektedir.

Distilasyonla elde edilen yağın (%44.14) ve absölünün (%46.65) feniletil alkol yüzdesi ikinci yağdaki feniletil alkol yüzdesinden (%86.02) düşüktür. Sitronellol yüzdesi (%18.70) ikinci yağdaki sitronellol yüzdesinden (%3.57) ve absölüdeki sitronellol yüzdesinden (%9.67) yüksektir. Distilasyonla elde edilen yağdaki nerol ve geraniol yüzdeleri de (%5.68, %13.98) ikinci yağ yüzdelерinden (%1.20, %2.91) ve absölü yüzdelерinden (%2.81, %6.98) daha yüksek bulunmuştur.

Literatürde (45) Çin, Bulgar, Fransız, Fas ve Hamanasu gül yağı verileri olarak verilen bilgiler aslında konkret ve absölülerden buhar distilasyonu ile elde edilmiş olan uçucu yağlara aittir (74). Bulgar gül konkretinden buhar distilasyonu ile elde edilen yağın oksijenli fraksiyonunda ki feniletil alkol miktarı %82.22 olarak verilmiştir (74). Ancak literatürde oksijenli ve oksijensiz hidrokarbonlar fraksiyonlanarak yapılan analiz sonuçları verildiği için tam bir karşılaştırma yapmak mümkün olmamaktadır.

b) Gülbirlik 1991 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4'de anlatılan yöntem iki kademede yapılmış ve soğutma işlemi için karbon buzu kullanılarak %61 verimle absölü (E) elde edilmiştir.

Karbon buzu kullanılarak yapılan süzme işleminden elde edilen absölü numunesinin, oda ısısında süzülerek elde edilen absölüden (C) daha az mum içerdiği tespit edilmiştir. Ana bileşen olarak bulunan feniletil alkol yüzdesi de ikinci numunede (%53.99), birinci numuneye nazaran (%46.65) daha yüksek bulunmuştur. Aynı durum sitronellol, nerol ve geraniol'de de gözlenmiştir.

c) Konur (F), Erçetin (G) ve Gürkan (H) 1991 ürünü gül konkretleriyle Erçetin (D) 1992 ve Gülbirlik (I) 1994 ürünü gül konkretlerinden 3.2.3.4'de anlatılan yöntemin karbon buzu kullanılarak ve iki kademeli olarak uygulanmasıyla %58-62 verimle elde edilen absölülerin analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

Elde edilen bütün absölü numunelerinde ana bileşik olarak bulunan feniletil alkol yüzdesi %49.59-65.94 arasında değişmektedir. Absölülerde bulunan sitronellol yüzdesi %7.23-11.91, nerol %1.95-4.37 ve geraniol %5.15-10.87 arasında değişmektedir.

d) Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.3'de verilen yöntemle absölü elde edilmiştir. Konkret üzerine alkol ilave edilerek ultrasonik banyoda yarım saatte çözüldükten sonra derin dondurucuda (-20°C)'de bir gece bekletildi. Karbon buzu ile soğutulmuş süzme işlemi altı kademede yapıldı. Birinci kademede (K1) %36.44 verimle elde edilen absölüde feniletil alkol %65.44, sitronellol %8.68 ve geraniol

%5.02, ikinci kademede (K2) %23.41 verimle elde edilen absolüde feniletil alkol %55.73, sitronellol %7.51, geraniol %4.4, üçüncü kademede (K3) %3.22 verimle elde edilen absolüde feniletil alkol %46.72, sitronellol %6.94, geraniol %4.22 bulunurken (K2)'de %6.90 olarak bulunan nonadekan %15.51'e çıkmıştır. Dördüncü kademede (K4) %1.04 verimle elde edilen absolüde feniletil alkol miktarı %22.13'e düşerken nonadekan+1-nonadekan %37.58 gibi yüksek bir değere ulaşmış, %0.43 verimle beşinci kademede (K5) elde edilen absolüde bu değer %53.44'e ulaşırken feniletil alkol %8.25'e düşmüştür. Altıncı kademede (K6) %0.32 verimle elde edilen absolüde nonadekan+1-nonodeken %56.92 değerine ulaşmış, feniletil alkol miktarı ise %3.56 olarak bulunmuştur. Altıncı kademenin verimine ve analiz sonucuna bakılarak işleme son verilmiştir. İlk iki basamaktaki toplam verim %59.85, ilk üç basamaktaki toplam verimse %63'e ulaşmıştır.

Aynı konkret numunesinden elde edilip daha önce de bahsedilen ve %60 verimle elde edilen numunede (D) feniletil alkol %62.97, sitronellol %8.77, geraniol %5.15, nonadekan %3.25, 1-nonadekan %3.79 ve nerol %1.95 olarak bulunmuştur.

K1-K6 numunelerinin analizi sonucunda bulunan ana bileşenler kademe sayısına karşı % madde miktarı olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.1). Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden elde edilen absolüelerin ana maddeleri ve relatif yüzdeleri toplu olarak Tablo 5.2 de verilmiştir.

e) Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.3'de belirtilen yöntemle absolü elde edilmiştir. Konkret numunesinin üzerine etanol ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda yaklaşık yarım saatte çözülmüştür. Bir gece derin dondurucuda bekletildikten sonra vakum uygulanarak süzme işlemi yapılmış, işleme % verim ve GC analiz sonuçlarına göre sekizinci kademede son verilmiştir.

Birinci basamakta %40.98 verimle elde edilen absolüde (M1) feniletil alkol %56.57, sitronellol %6.96, geraniol %4.42 ve nerol %1.79 bulunurken, %14.72 verimle elde edilen ikinci kademe absolüde (M2), %7.91 verimle elde edilen üçüncü kademe absolüde (M3) feniletil alkol miktarı %55.7, sitronellol ise %6.78-7.00 dir. %2.49 verimle elde edilen dördüncü kademe absolüde (M4) feniletil alkol %47.82'ye, %1.59 verimle elde edilen beşinci kademe absolüde (M5) %30'a, %0.43 verimle elde edilen altıncı kademe absolüde (M6) %20'ye, %0.23 verimle elde edilen yedinci kademe absolüde (M7) %7'ye ve %0.21 verimle elde edilen sekizinci kademe (M8) ise %1.7'ye düşmüştür. Aynı şekilde sitronellol miktarında %70'ler den %0.43'e, geraniol %4.0'den %0.3'e ve nerol miktarıysa %1.7'ler den %0.09'a düşmüştür.

Feniletil alkol miktarı en yüksek olan ilk üç kademede elde edilen M1, M2 ve M3 absolülerinin toplam verimi %63.6'dır.

Tablo 5.2. Erçetin 1992 Ürünü Gül Konkretiyile Yapılan Çalışmalardan Elde Edilen Absolüelerin Analizleri Sonucunda Tespit Edilen Ana Bileşikler

	%verim	sitronellol	nerol	geraniol	feniletıl alkol	nonadekan	nonadeken	heneikosan	öjenol
D	60.0	8.77	1.95	5.15	62.97	3.25	3.79	0.34	1.40
K ₁	36.44	8.68	1.95	5.02	65.44	2.06	4.39	0.13	1.44
K ₂	23.41	7.51	1.67	4.44	55.73	6.90	3.29	1.09	1.29
K ₃	3.22	6.94	1.55	4.22	46.72	15.51	3.34	3.11	1.23
K ₄	1.04	3.71	0.81	2.23	22.13	37.58		8.76	0.72
K ₅	0.43	1.89	0.36	1.25	8.25	53.44	1.20	11.94	0.43
K ₆	0.32	1.01	0.31	0.59	3.56	56.92		15.89	0.39
P ₁	12.07	3.13	0.72	2.23	15.88	16.89	3.18	16.08	0.90
P ₂	29.14	7.56	1.95	4.71	68.99	3.07	1.70	0.29	1.49
P ₃	29.70	8.50	2.13	5.29	66.81	3.06	1.86	0.52	1.39
P ₄	24.07	8.93	2.16	5.61	64.41	2.66	2.83	0.28	1.64
P ₅	7.64	6.76	1.58	4.12	51.91	17.63		5.16	1.17
P ₆	1.32	5.97	1.41	2.14	82.03	0.21	0.04	0.09	0.45
R	41.54	4.74	1.09	0.20	18.36	7.50	15.51	1.29	2.04
T ₁	17.7	6.91	1.74	4.12	62.37	6.26	1.26	4.68	0.98
T ₂	1.02	6.14	1.43	3.71	53.92	8.06	3.81	5.27	1.06
T ₃	5.45	6.05	1.43	3.59	53.44	7.97	2.24	5.33	1.08
T ₄	10.00	6.33	1.49	3.83	50.75	11.98		5.42	1.18

D: Erçetin 1992 gül konkretinden 3.2.3.2.' de anlatılan yöntemle elde edilen absöü

K₁₋₆: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.3'e göre elde edilen altı fraksiyon

P₁: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma I'de kondenserde tutulan kısım

P₂: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma I'de karbon buz tuzağında tutulan kısım

P₃: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma II'de kondenserde tutulan kısım

P₄: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de kondenserde tutulan kısım

P₅: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de kondenserde tutulan katı kısım

P₆: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'daki yöntemle Çalışma III'de karbon buz tuzağında tutulan kısım

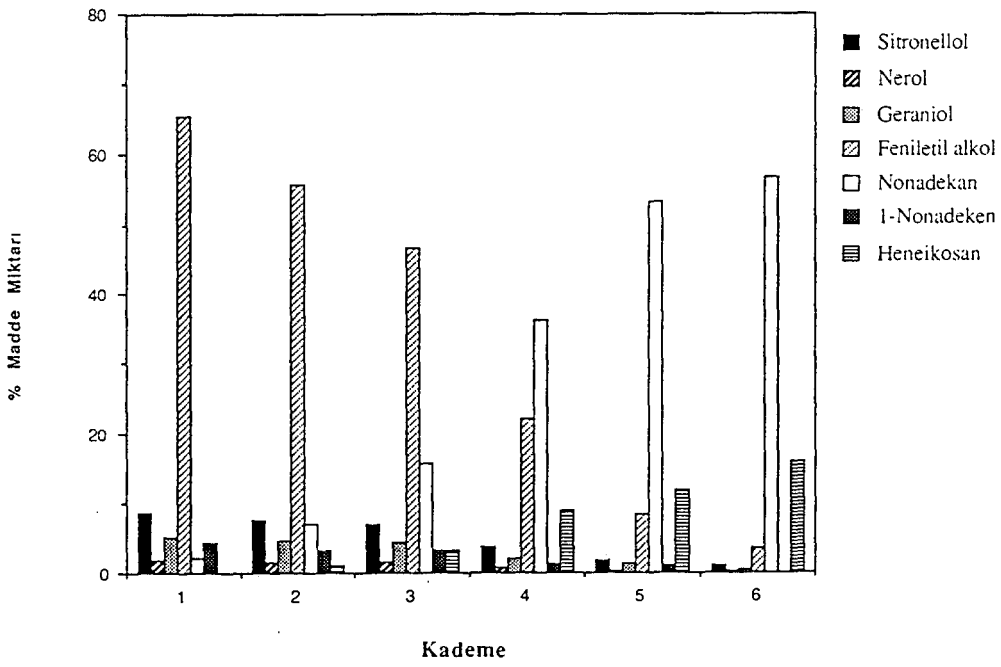
R: Moleküler distilasyonla II. çalışmada arta kalan konkretten 3.2.3.2. de verilen yöntemle elde edilen absöü

T₁: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan birinci numune

T₂: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan ikinci numune

T₃: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan üçüncü numune

T₄: Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.7'deki yöntemle Çalışma II'den alınan dördüncü numune



Şekil 5.1 Konkretten Absolu Eldesinde Bileşenlerin Kademelere Göre Dağılımı

Aynı konkret numunesinden alınarak etanol ilave edilip çalkalayıcıda yaklaşık 3.5 saatte çözüldü. Derin dondurucuda bir gece bekletildi ve vakum altında süzüldü. Sekiz kademede süzülerek (N1-N8) her kademede absöü verimi ve analiz sonuçları kontrol edildi. Her kademede bulunan % verim sırasıyla %50, %10, %3.8, %0.88, %0.62, %0.23, %20 ve %0.18'dir. İlk üç kademede %63.8 verim elde edilmiştir. Ana bileşik olan feniletil alkol miktarı kademelerde sırasıyla %55.6, %53.3, %43.6, %24.6, %17.8, %8.99, %0.86 ve %0.51 olarak bulunmuştur. Sitronellol miktarı ise birinci kademede %6.8'ken sekizinci kademede %0.16'lara düşmüştür.

Ultrasonik banyo kullanılarak, konkret alkolde daha kısa sürede çözünmekte, gaz kromatografik analiz sonuçlarında farklılık gözlenmemekle birlikte her iki çalışmada da ilk üç kademede %63 verime ulaşılmaktadır. N1-N8'in toplam verimi %66, M1-M8'in toplam verimi ise %69 olarak bulunmuştur.

Yine Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden alınıp etanol ilave edilerek ultrasonik banyoda çözülmüş yedi kademeli süzme işlemi gerçekleştirilmiş, süzüntüler birleştirilerek alkol rotavaporda yoğunlaştırılmış ve %69 verimle absöü (L) elde edilmiştir. Bu absölüde %56.96 feniletil alkol, %6.9 sitronellol, %6.54 nonadekan, %4.42 geraniol bulunmuştur.

Aynı konkret numunesinden 3.2.3.2'de verilen yöntemle de %59 verimle absöü elde edilmiş (U) ve bu absölüde feniletil alkol %64 olarak bulunmuştur. Yağlarda ki ana bileşiklerin karşılaştırılması Tablo 5.3'de verilmiştir.

f) Erçetin 1990 ürünü gül konkretinin headspace çalışmasından (Tablo 4.3-D) kalan konkretten 3.2.3.5'e göre %55 verimle elde edilen absöü (Tablo 4.4-O), %63 feniletil alkol, %7.5 sitronellol, %5 nonadekan, %4.66 geraniol içermektedir. Headspace çalışmasında ise feniletil alkol %46.7, α -pinen %10 gibi bir değerde bulunmuştur.

g) Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.6'da açıklanan Moleküler Distilasyon'la üç ayrı çalışma yapılmış, çalışma sonuçları Tablo 4.4 (P1-P6)'de verilmiştir.

Moleküler distilasyonla yapılan çalışmalar sonucunda kondenserde tutulan uçucu kısım I. çalışma için %12.07, II. çalışma için %29.7 ve III. çalışma için ise %24 olarak bulunmuştur. Karbon buzu tuzağında tutulan uçucu maddeler I. çalışmada %29.14, III. çalışmada %1.32 olarak bulunurken II. çalışmada herhangi bir madde tutulmamıştır.

Tablo 5.3. Erçetin 1990 Ürünü Gül Konkreti ile Yapılan Çalışmalarda Elde Edilen Absolülerin Analizleri Sonucunda Tespit Edilen Ana Bileşikler

	% verim	sitronellol	nerol	geraniol	feniletıl alkol	nonadekan	nonadeken	heneikosan	öjenol
L	69.00	6.90	1.69	4.42	56.96	6.54	2.74	2.25	1.51
M ₁	40.98	6.96	1.79	4.42	56.57	4.89	2.93	1.50	1.44
M ₂	14.72	6.78	1.65	4.30	55.65	7.14	2.87	3.04	1.41
M ₃	7.91	7.00	1.70	4.47	55.71	6.99	2.97	1.69	1.49
M ₄	2.49	6.23	1.52	4.00	47.82	7.86	1.99	4.80	1.44
M ₅	1.59	4.23	1.05	2.83	30.99		15.40		1.14
M ₆	0.43	3.21	0.75	2.14	21.31	0.02	17.31		0.82
M ₇	0.23	1.87	0.41	1.30	7.46	0.14	20.48		0.58
M ₈	0.21	0.43	0.09	0.32	1.77	0.09	12.62		0.20
N ₁	50.00	6.80	1.67	4.35	55.57	3.24	2.31	0.51	1.47
N ₂	10.00	6.66	1.62	4.19	53.31	9.93	2.15	2.07	1.42
N ₃	3.80	5.80	1.40	3.73	43.64	12.67	2.07	4.14	1.25
N ₄	0.88	4.12	0.95	2.38	24.61	4.35	18.98	0.55	0.30
N ₅	0.62	2.45	0.57	1.53	17.83	0.01	20.07		0.81
N ₆	0.23	1.58	0.36	1.02	8.99	1.65	25.62	+(E)-3- eikosan 25.96	
N ₇	0.20	0.38	0.07	0.28	0.86	0.05	20.18	+(E)-3- eikosan 28.80	0.23
N ₈	0.18	0.16	0.03	0.12	0.51	0.04	15.33		0.11
O	55.00	7.53	1.81	4.66	63.30	5.13	3.55	0.99	1.73
U	59.00	7.84	1.95	4.79	64.11	4.26	2.80	0.55	1.70

L: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.4.' e göre elde edilen absöü

M₁₋₈: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.3. yöntemiyle elde edilen sekiz fraksiyon

N 1-8.: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.3. yöntemiyle (Çalkalayıcıda karıştırılarak)elde edilen sekiz fraksiyon

O: Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.5.' e göre elde edilen absöü

U: Erçetin 1990 ürünü gül konkretünden 3.2.3.2. ' e göre elde edilen absöü

Analiz sonuçları incelenip gene Tablo 4.4'deki ST1 ve ST2 absölü sonuçlarıyla karşılaştırıldığında en iyi sonucun II. çalışma da (P3) elde edildiği, bu çalışmada kondenserde tutulan ve yaklaşık %30 verimle elde edilen renksiz absölü yağı Tablo 4.4'de de görüldüğü gibi ana bileşik olarak %66.81 feniletil alkol, %8.50 sitronellol, %5.29 geraniol, %3.06 nonadekan ve %2.13'de nerol içermektedir. Bu miktarlar Givaudan-Roure ve Pharmachim'den temin edilen Türk ve Bulgar gül absölüleri ile büyük bir benzerlik göstermektedir.

Moleküler distilasyon II. çalışmasından kalan konkretten 3.2.3.2'deki yöntemle %41.54 verimle elde edilen absölüde ana madde olan feniletil alkol %18.36, sitronellol %4.74, nonadekan %7.54 ve nonadeken %15.51 olarak bulunmuştur.

h) Erçetin 1992 ürünü gül konkretinden 3.2.3.7'de verilen yöntemdeki gibi mini ekstraksiyon cihazı ile yapılan I. çalışmada işlem süresi 10 dakika tutularak ekstrenin tamamı alınmıştır (T1). II. çalışmada ilk 5 dakikada ekstrenin yarısı (T2), 1 saat sonra da kalan ekstrenin tamamı (T3) alınmıştır. Kalan konkret üzerine yeniden basınç altında sıvılaştırılmış gaz verilmiş, 3 saat daha ekstraksiyona devam edilmiştir. Üç saatin sonunda ekstrenin tamamı alınmıştır (T4). Elde edilen numunelerdeki verim sırasıyla %17.7, %1.02, %5.45, ve %10 olarak bulunmuştur. II. çalışmadaki toplam verim %16.47'dir.

Feniletil alkol yüzdesi T1'de %62.37, T2'de %53.92, T3'de %53.44, T4'de %50.75 bulunurken, sitronellol miktarı ekstrelerde %6.05-6.91 arasında, geraniol miktarı %3.59-4.12, nerol miktarıysa %1.43-1.74 arasında değişirken nonadekan+1-nonadeken miktarı T1'de %7.52, T2'de %11.87, T3'de %10.21 ve T4'de %11.98 olarak bulunmuştur.

i) Erçetin 1990 ürünü gül konkretinden 3.2.3.2'ye göre elde edilen absölü kolon kromatografisinde ayrılmıştır. Bu sonuçlara göre U1'de nonadekan %29.45, 1-nonadeken %22.35, heptadekan %7.76, heneikosan %5.87, eikosan ve (E)-9-eikosen %2.4, pentadekan, heptadeken, (E)-3-eikosen, (E)-5-eikosen ve trikosan %1.03-1.94 arasında bulunmuştur. Feniletil alkol'ün yüksek olarak bulunduğu fraksiyonlar U5 (%78.44) ve U6 (%64.17)'dir. 4.fraksiyonda (U4), öjenol %38.92, metil öjenol ise %24.14 olarak bulunmuştur.

j) Gül absölüsü olarak temin edilen "Essence Absolue de Rose" (Pharmachim) (ST₁) %59.26 feniletil alkol, %10.16 sitronellol, %7.11 1-nonadeken, %5.25 geraniol, %2.42 nerol ve nonadekan ve %1.53 etanol içerirken, "Abs. Rose Turque" (Givaudan-Roure) (ST₂) %67.50 feniletil alkol, %8.25 sitronellol, %5.12 geraniol, %2.75 1-nonadeken, %2.13 nerol, %2.04 nonadekan ve %1.5 öjenol içermektedir.

Fabrika gül yağı, köylü gül yağı ve gül absolüsündeki bileşenlerin ve bileşen yüzdelerinin farklı olması, her üç ürün eldesinde kullanılan teknolojilerin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Gül yağının verimi %0.025-0.033 arasında değişmekte, yani yaklaşık 2.5-3.3 ton gül çiçeğinden 1 kg gülyağı elde edilmektedir. Gül konkriti eldesinde heksan kullanılmaktadır. Bulgaristan'da konkret verimi %0.22-0.25 arasında değişmekte benzer verimler Türkiye ve Fas'ta da elde edilmektedir (67). Yani yaklaşık 400 kg gül çiçeğinden 1 kg gül konkriti elde edilmektedir. Absolü veriminin %62-65 arasında değiştiği nadir olarak %68'lere çıktığı bildirilmektedir. Bizim bulduğumuz sonuçlar da bu değerlere uygunluk göstermektedir. Bulgar standartında absolü verimi %65-68 olarak verilmiştir.

Gül konkritlerinden elde edilen absolü örneklerinden bazılarının yoğunluk ve kırılma indisleri belirlenmiş, bu değerler Tablo 4.5.'de verilmiştir. Bulgar gül absolü standart (24) değerlerine de bu tabloda yer verilmiştir. Tablo incelendiğinde çoğu değerlerin sınırlar içerisine girdiğini görülmektedir.

Türk gül konkritinin erime noktası (1971-1973 yılları için) 45°C olarak bulunmuş, Bulgar standartının limiti ise 41°-46.5°C arasında verilmiştir (24). 1991 yılı ürünü gül konkritleri için bu değer 42°C olarak bulunmuştur ve bu değerde Bulgar standartının limiti içerisine girmektedir.

1930'lu yıllardan beri endüstriyel gül yağı ve konkritinin üretiminin yapıldığı ülkemizde üretilmekte olan gül yağı ve konkritinin endüstriyel proses şartlarını tespit etmek, ayrıca çeşitli firmalarca üretilen gül yağlarının ve konkritlerinin kalitesini ortaya çıkartmak bu çalışmanın amacını oluşturmuştur. Türkiye dünya gül yağı ve konkret üretiminde Bulgaristan'dan sonra ikinci sırada yer almaktadır. Ancak, parfümeri sanayiinin önemli hammaddelerinden biri olan absolü yurdumuzda üretilmemektedir. Absolünün kalitesi yüksek ürün veren ve ekonomik bir yöntemle üretilmesi Türk ekonomisine daha büyük katkılar sağlayacaktır. Bu amaçla farklı yöntemlerle absolü eldesi araştırmaları yapılmış, GC ve GC/MS analizi sonuçları verilmiştir.

Yukarıda özetlenen gül absolüsü çalışmaları sonucunda en kısa sürede ve en iyi verimin konkriti ultrasonik banyoda etanol'de çözme ve soğukta dondurduktan sonra alçak basınçta süzme işlemiyle elde edildiği anlaşılmıştır. %60 verimle elde edilen bu absolünün klasik yöntemlerle elde edilenlerinkine benzer sonuç gösterdiği belirlenmiştir.

Moleküler distilasyonla %29 gibi düşük bir verimle elde edilen ürün renksiz olup, eldeki standartlara uygunluk göstermesine rağmen hem verimin düşüklüğü hem de yöntemin yüksek maliyetli oluşu sadece deneysel olarak bu yöntemden yararlanılabileceğini ortaya koymuştur.

Türk gül absölsüsüyle yapılan az sayıda ki çalışmada toplam 48 bileşik rapor edilmişken bu çalışmada 94 bileşimin varlığı ve yüzdeleri belirlenmiştir.

Hem Türk gül yağıyla hem de konkritiyle yapılan çalışmalarda, Türk gül yağının ve konkritinin özellikleri ortaya çıkarılmış ve sonuçlar hem daha önceleri rapor edilen çalışmalarla, hem de Bulgar gül yağı ve konkritiyle ilgili sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Buna göre Türk ve Bulgar gül konkritleri arasında fark bulunamamıştır. Ancak gül yağları farklı kompozisyon ve koku özelliklerine sahiptir. Bunun nedenleri izah edilmiştir. Başlıca sebep, Bulgar gül yağının tek üretici elinden pazarlanması nedeniyle ancak standart hale getirildikten sonra piyasaya verilmesidir. Türk gül yağı çok sayıda üretici tarafından üretilmekte ve 1. ve 2. yağlar herhangi bir standartlaştırma işlemi yapılmadan rastgele karıştırılarak piyasaya arz edildiğinden, değişik kalitelerde olmaktadır. Bu da standart bir Türk gül yağının özelliklerinin belirlenmesini güçleştirmektedir.

Bilimsel esaslı bir standardizasyona gidildiği takdirde Türk gül yağının da Bulgar gül yağı gibi yüksek bir değerden alıcı bulacağı inancındayız.

KAYNAKLAR

1. P. H. Davis, Flora of Turkey and The East Aegean Islands, Univ. Press, Edinburgh, c.4, s.106-128 (1972).
2. O.Anaç, Gas Chromatographic Analysis on Turkish Rose Oil, Absolute and Concrete, *Perf. and Flav.*, 9, s. 1-14 (1984).
3. M.Kürkçüoğlu, Türk Gül Yağının Üretimi ve Özelliklerinin Tesbiti, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir (1988).
4. K.H.C.Başer, Turkish Rose Oil, *Perf. and Flav.*, 17, 45-52 (1992).
5. K.H.C.Başer, M.Kürkçüoğlu, O.Z.Konur, Türk Gül Yağının Üretimi ve Özellikleri, *TAB Bülteni*, 4, 13-15 (1990).
6. K.H.C.Başer, M.Kürkçüoğlu, O.Z.Konur, Production and Properties of Turkish Rose Oil, Proceedings of an International Conference. Essential Oils for Perfumery and Flavours, Eds. K.H.C.Başer, N.Güler, İstanbul, s.63-77 (1993).
7. Index Kewensis, Kew Gardens, London (1994).
8. T.Baytop, Osmanlı İmparatorluğu Döneminde Anadolu'da Yağ Güllü Yetiştirilmesi ve Gül Yağı, *TAB Bülteni*, 4, s. 8-10 (1990).
9. T. Baytop, Türkçe Bitki Adları Sözlüğü, Türk Dil Kurumu Yay. No 578, Ankara (1994).
10. Anon., Gülcülük, Gülbirlik, Isparta (1987).
11. T.Baytop, Türkiye' de Bitkiler ile Tedavi, İst.Üniv.Yay.No.3255, İstanbul (1984).
12. T.Baytop, Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri, İst. Üniv. Yay.No 1039, İstanbul (1963).
13. E.Gunther, The Essential Oils, R.E. Krieger Publ. G., Florida, c. 1, s.5 (1975).
14. G.S.Ranade, The Rose Fragrance, *Indian Perfumer*, 24, 49-56 (1980).
15. A.F.Hill, Economic Botany, McGraw-Hill Book Company, London (1952).
16. T.Baytop, Türk Eczacılık Tarihi, İst.Üniv. Yay. No. 3358, İstanbul (1985).
17. T.Baytop, Tıbbi Bitkilerin Yetiştirilmesi ile İlgili Bazı Teşvik Uygulamaları, VI. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildiri Kitabı, Ed.B. Şener, Ankara, s.35-39 (1987).
18. G.Igolen, La Rose Turque, *Riv.Ital. Essence-Profumi, Piante Offic., Aromi-Saponi, Cosmet.-Aerosol*, 98, 397-408 (1966).

19. R.N.Shreve, A.Joseph, J.R.Brink, Kimyasal Proses Endüstrileri-2, Çev. A.İ.Çataltaş, İnkılap Kitabevi, İstanbul (1985).
20. S.Yalçın, Türkiye'de Uçucu Yağların Üretimi ve Dış Pazarlama İmkanları, IGEME, s. 27-32 (1988).
21. Martindale, The Extra Pharmacopoeia, The Pharmaceutical Press, Londra (1993).
22. A.Y.Leung, Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons, New York (1980).
23. C.K.Atal, B.M.Kapur, Cultivation and Utilization of Aromatic Plants, Regional Research Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Jammu, s.538-544 (1982).
24. J.Garnero, G.Guichard, P.Buil, l'huile Essentielle et la Concrete de Rose de Turquie, *Parfums, Cosmetiques, Aromes*, (8), 33-46 (1976)
25. F.V.Wells, M.Billet, Perfumery Technology, John Wiley and Sons, Londra (1981).
26. K.H.C.Başer, Aromatic Plant and Essential Oil Production in Turkey, 4th International Conference of Aromatic and Medicinal Plants, 5-7 December 1994, Nyons, France.
27. B.V.Charlwood, D.V.Banthorpe, Methods in Plant Biochemistry: Terpenoids,, Academic Press, New York, c.7, s.43-98 (1991).
28. K.H.Overton, Terpenoids and Steroids, J.W.Arrowsmith Ltd., Bristol, c.1-7 (1977).
29. R.H.Thompson, The Chemistry of Natural Products: Terpenoids, Chapman and Hall, New York (1985).
30. P.Manitto, Biosynthesis of Natural Products, Ellis Harwood Ltd., West Sussex (1980).
31. J.D.Bu'Lock, The Biosynthesis of Natural Product: An Introduction to Secondary Metabolism, McGraw-Hill Publ. Company Ltd., Londra (1965).
32. K.B.G.Torsell, Natural Product Chemistry: A Mechanistic and Biosynthetic Approach to Secondary Metabolism, John Willey and Sons, New York (1983).
33. T.K. Devon, A.I.Scott, Handbook of Naturally Occurring Compounds: Terpenes-2, Academic Press, New York (1972).
34. J.D.Connoly, R.A.Hill, Dictionary of Terpenoids, Chapman and Hall, New York, c.1-3 (1991).

35. L.Hornok, *Cultivation and Processing of Medicinal Plants*, John Wiley and Sons, New York (1992).
36. R. Croteau, *Biochemistry of Monoterpenes and Sesquiterpenes of the Essential Oils*, in: *Herbs, Species and Medicinal Plants*, Eds. L.E.Craker, J.E.Simon, Haworth Press, New York, c. 1, s. 81-113 (1986).
37. T.A.Geissman, D.H.G.Crout, *Organic Chemistry of Secondary Plant Metabolism*, Freeman Cooper Co., Kaliforniya (1969).
38. A.P.Kahol, *Distillation Technology*. In *Practical Manual on the Essential Oils Industry*, R.O.B. Wijesekera (Ed.) Vienna, United Nations Industrial Development Organization (UNIDO), s.102-117 (1990).
39. M.Pala, *Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları*, *Gıda Sanayii*, s.5 (1988).
40. W.Fischer, *Application of Short-path Distillation for Analytical Problems in Crude Oil Production*, ÖGEW/DGMK Toplantısı, Innsbruck-Avusturya (1984).
41. B.L.Karger, L.R.Snyder, C.Horvath, *An Introduction to Separation Science*, John Wiley and Sons, New York (1973).
42. E.F.K.Denny, *Field Distillation for Herbaceous Oils*, Denny McKenzie Assoc., Tasmania (1990).
43. E.J.Brunke, F.J.Hammerschmidt, G.Schmaus, *Headspace Analysis of Flower Fragrances*, *Dragoco Report*, (1), 3-31 (1992).
44. C.Bicchi, D.Joulain, *Headspace- Gas Chromatographic Analysis of Medicinal and Aromatic Plants and Flowers*, *Flav. and Fragr. J.*, 5, 131-145 (1990).
45. B.Lawrence, *Rose Oil and Extracts*, *Perf. and Flav.*, 16, 43-77 (1991).
46. H.E.M.Dobson, J.Bergström, G.Bergström, I.Groth, *Pollen and Flower Volatiles in Two Rosa Species.*, *Phytochem.*, 12, 3171-3173 (1987).
47. H.E.M.Dobson, G.Bergström and I.Groth, *Differences in Fragrance Chemistry Between Flower Parts of Rosa rugosa Thunb. (Rosaceae)*, *Israel J.Bot.*, 39, 143-156 (1990).
48. Z.L.Li, F.Z.Zhao, N.G.Chein, D.Y.Xue, Y.Z.Chen., *Chemical Constituents of Fragrance Volatiles and Essential Oil of Inzhou rose (Rosa rugosa Thunb.)*, *Sepu*, 6, 18-23 (1988).
49. D.Y.Xue, N.Chen, Z.L.Li, Y.Z.Chen, *Chemical Composition of The Headspace and Essential Oil of Fresh Flowers of Ku-Shui Rose (Rosa setata X R. rugosa)*, *Zhiwu Xuebao*, 31, 289-295 (1989).

50. X.Bu.A-J.Muang, Y.-L.Sun, Z.P.Wu, M.X.Liu, Essence Constituents of *Rosa chinensis* Flower, *Acta Botan. Sinica*, **29**, 297-301 (1987).
51. B.Lawrence, Rose Oil, *Perf. and Flav.*, **17**, 55-56 (1992).
52. B.M.Lawrence, Rose Oil, Essential Oils 1976-1978, Allured Publishing Corporation, Wheaton (1979).
53. B.D.Mookherjee, R.W.Trenkle, R.A.Wilson, Live vs. Dead. Part II. A. Comparative Analysis of the Headspace Volatiles of some Important Fragrance and Flower Raw Materials, *J.Essent.Oil Res.*, **2**, 85-90 (1989).
54. F.Pigozzo, G.R.Verga, Flavour Trace Analysis by Large Volume Headspace Injection with Sample Cryofocussing and Multiple Detection, 22nd International Symposium on Essential Oils, Saint Vincent-Aosta (1991).
55. B.Remberg, A.Nikiforov, Q.Buchbouer, Cluster Analysis of MS- and IR- Spectra of Pyrazines and Related Heterocyclic Flavour Substances, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**, 258-263 (1994).
56. G.Buchbauer, A.Nikiforov, B.Remberg, Headspace Constituents of Opium, *Planta Medica* , **60**, 181-183 (1994).
57. R.Kaiser, The Scent of Orchids, Olfactory and Chemical Investigations, Elsevier, Amsterdam (1993).
58. H.Vuorela, Y.Holm, R.Hiltunen, Application of Headspace Gas Chromatography in Essential Oil Analysis. Part VIII. Assay of Matricine and Chamazulene, *Flav. and Fragr. J.* , **4**, 113-116 (1989).
59. H.Vuorela, J.Pohjola, C.Krause, R.Hiltunen, Application of Headspace Gas Chromatography in Essential Oil Analysis. Part IX. Selective Loss of Terpene Compounds During Hidrodistillation, *Flav. and Fragr. J.*, **4**, 117-120 (1989).
60. G.Buchbauer, L.Jirovetz, W.Jager, C.Plank, H.Dietrich, Fragrance Compounds and Essential Oils with Sedative Effects upon Inhalation, *J. Pharm. Sci.*, **82**, 660-664 (1993).
61. E.J.Brunke, F.J.Hammarschmidt, G.Schmaus, Headspace Analysis of Hyacinth Flowers, *Dragoco Report*, (4), 129-145 (1993).
62. Essential Oils and Oleoresins, ITC Unctad/Gatt, Cenevre (1986).
63. Isparta Gülbirlik Yetkilileri, Özel Görüşmeler, Eskişehir, 1988.
64. J.Lawless, The Encyclopedia of Essential Oils, Element, Shaftesbury (1992).

65. H.Ahterdjiev, Oleum Rosae, Farmakognozia, Meditsina i Fizkultura, Sofya, s.294-296 (1979).
66. B.Stoianova-Ivanova, P.Hadjieva, K.Ubrik, A.Tzutzulova, Composition and Structure of Some Components of the Bulgarian Oil-Bearing Rose Absolute *Rivista Ital.*, **56**, 665-671 (1974).
67. J.Garnero, P.Robertet, La Rose Et Son Parfum, *Parfums, Cosmetiques, Aromes* **47**, 31-46 (1982)
68. K.Bauer, D.Garbe, Common Fragrance and Flavour Materials, VCH, Darmstadt, 1985.
69. D.Klemme, The Rose, The Queen of Fragrances, *Contact*, (58), 9-12 (1993).
70. L.Peyron, L.Renezet, P.Buil, Surl L'origine de Quelques Carbures Terpeniques Recontres Dans les Essence de Rose, *La France et ses Parfum.*, **11**, 317-322 (1968).
71. M.J.O.Francis, C.Allcock, Geraniol β -D-glucoside, Occurence and Synthesis in Rose Flowers, *Phytochem.*, **8**, 1339-1347 (1969).
72. E.V.Georgiev, L.G.Koupenov, G.P.Ganchev, B.G.Kolovska, Extractive Aromatic Products from The Distilled of Flower of *Rosa damascena* Mill. *Rivista Ital.*, **54**, 422-425 (1972).
73. Y.Masada, Analysis of Essential Oils by Gas Chromatography and Mass Spectrometry, John Wiley and Sons , New York (1976).
74. Y.Ohno, S.Tanaka, On the Constituents of a Chinese Rose Oil., *Agric.Biol. Chem.*, **41**, 399-401 (1977).
75. D.V.Banthorpe, I.Poots, Redox Interconversion of Geraniol and Nerol in *Rosa damascena*, *Phytochem*, **18**, 1297-1299 (1979).
76. K.Yomogida, T.Ohta, Y.Morikwa, S.Nakamura, T.Mitsui, New Sulfur Compound of Bulgarian Essential Rose Oil, Singapore Technical Paper Book 2, s.196-203 (1984).
77. E.sz. Kovats, Composition of Essential Oils Part 7. Bulgarian Oil of Rose (*Rosa damascena* Mill.), *J.Chromatog.*, **406**, 185-222 (1987).
78. G.Ohloff, E.Demole, Importance of the Odoriferous Principle of Bulgarian Rose oil in Flavour and Fragrance Chemistry, *J.Chromatog.*, **406**, 181-183 (1987).
79. A.O.Tucker, M.J.Maciarello, Nomenclature and Chemistry of Kazanlık Damask Rose and some Potential Alternative from the Horticultural Trade of North Aherica and Europe. In: Flavors and Fragrance: A World Perspective, Edits.,

- B.M.Lawrence, B.D.Mookherjee and B.J.Willis, Elsevier Science Publ. BV, Amsterdam, s.99-114 (1988).
80. A.Omata, K.Yomogida, T.Ohta, S.Nakamura, T.Tayoda, A.Amano and S.Muraki, New Sulphur Components of Bulgarian Rose Oil. In: *Flavors and Fragrances: A World Perspective*, Edits., B.M.Lawrence, B.D. Mookherjee and B.J.Willis, Elsevier Sci. Publ.BV, Amsterdam, s.707-714 (1988).
 81. I.E.Ackermann, D.V.Banthorpe, W.D.Fordham, J.P.Kinder, I.Poots, β -glucosides of Aroma Components from Petals of *Rosa* Species Assay, Occurrence, and Biosynthetic Implications, *J.Plant Physiol.*, **134**, 567-572 (1989).
 82. A.Omata, K.Yomogida, I.Nakamura, T.ota, T.Toyoda, A.Amauo, S.Muraki, New Sulphur Components of Rose Oil, *Flav. Fragr. J.*, **6**, 149-152 (1991).
 83. A.Bayrak, A.Akgül; Volatile Oil Composition of Turkish Rose (*Rosa damascena*), *J.Sci. Food Agric.*, **64**, 441-448 (1994).
 84. B.Stoianova-Ivanova, K.Mladenova, I.Malova, Long Chain Conjugated Alkadiens; A New Component of Plant Waxes. *Phytochem.*, **10**, 2525-2528 (1971).
 85. B.Stoianova-Ivanova and K.Mladenova, Benzoic acid and 2-phenylethanol: New Components in Flower Wax of the Bulgarian Oil-Bearing Rose, *Rivista-Ital.*, **56**, 253-255 (1974).
 86. J.Garnero, Sur la Composition des Huiles Essentielles et Absolues de Rose Bulgare (*Rosa damascena* Miller) Revue de la Literature, *Rivista Ital.*, **58**, 548-552 (1976).
 87. F.Buccellato, An Anatomy of Rose, *Perf. and Flav.*, **5**, 29-32 (1980).
 88. B.Stoianova-Ivanova, P.Hadjieva, S.Popow, Composition, Structure and Biogenesis of the Ketones in Rose Flower Wax., *Phytochem.*, **8**, 1549-1552 (1969).
 89. M.Tutaş, G.Özkan, Z.Kılıç, T.Ok; Gül Konkrete Hidrokarbonlarının Kromatografik Yöntemlerle İncelenmesi, *Doğa*, **14**, 313-323 (1990).
 90. G.K.Mostes, J.Reynolds, Comparison of Rose Extracts Produced by Different Extraction Techniques, *J.Ess.Oil Res.*, **3**, 289-294 (1991).
 91. E.J.Brunke, F.J.Hammerschmidt, G.Schmaus, Scent of Roses-Recent Results, *Flav. Fragr. J.*, **7**, 195-198 (1992).
 92. P.F.Wilde, P.G.McClary, New Solvents for Extraction, *Perf. and Flav.*, **19**, 25-28 (1994).

93. F.W.Mc Lafferty, D.B.Stauffer, *The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data*, Vol. 1-7, John Wiley and Sons, New York (1988).
94. Y.Masada, *Analysis of Essential Oils, Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Hirokawa Publishing Company, Inc., Tokyo (1975).
95. A.A.Swigar, R.M.Silverstein, *Monoterpenes: Infrared, Mass, ¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra, and Kovats Indices*, Aldrich Chemical Company, Inc., Wisconsin (1981).
96. R.E.Ardrey, C.Brown, A.R.Allan, T.S.Bal, A.C.Moffat, *An Eight Peak Index of Mass Spectra of Compounds of Forensic Interest*, Scottish Academic Press, Edinburgh (1983).
97. V.Formacek, K.H.Kubeczka, *Essential Oil Analysis by Capillary Gas Chromatography and Carbon-13 NMR Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Bristol (1985).
98. E.J.Brunke, *Progress in Essential Oil Research, Proceedings of the International Symposium on Essential Oils*, Holzminden/Neuhaus, Federal Republic of Germany, September 18-21, 1985, Berlin (1986).
99. Türk Standartları Enstitüsü Gül Yağı Monografi, TS 1040, Eylül 1971.
100. S.Williams, *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, 14th. Ed., Association of Official Analytical Chemists, Inc., Virginia (1984).
101. *The United States Pharmacopeia (USP XX)*, Mach Printing Co. Easton, Pa. (1980).
102. *British Pharmacopeia, Vol. II*, The University Printing House, Cambridge, England (1980).