

T.C.

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

SAĞLIK BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TÜRK GÖL YAĞININ ÜRETİMİ  
VE

ÖZELLİKLERİNİN TESBİTİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Mine KÖRKÇÜOĞLU

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ

TIBBİ BİTKİLER ARAŞTIRMA MERKEZİ

Eskişehir 1988

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sahife No</u>
İçindekiler .....	i
Tablolar .....	ii
Kısaltmalar .....	iii
1. BÖLÜM GENEL GİRİŞ .....	1
1.1 Giriş .....	2
1.2 Tarihçe .....	3
1.3 Botanik .....	4
1.4 Gülün Tanımı, Toplanması, Saklanması .....	5
1.5 Uçucu Yağlar Hakkında Genel Bilgiler .....	11
1.6 Konkret ve Absolü Eldesi .....	15
1.7 Gül Yağı Üretimi ve Teknikleri .....	16
1.8 Gül Yağı Veriminin Arttırılması .....	40
1.9 Distilasyon Sonunun ve Distilasyon Sularındaki Gül Yağı Konstantrasyonunun Tesbiti .....	40
1.10 Gül Yağının Kimyasal Yapısı .....	48
1.11 Katıştırma .....	58
1.12 Doku Kültürü Çalışmaları .....	58
1.13 Gül Yağının Kullanımı .....	59
1.14 Gül Yağının Ticareti .....	61
2. BÖLÜM DENEY - SONUÇ - TARTIŞMA .....	68
2.1 Kullanılan Teknikler .....	69
2.2 Materyal .....	70

2.3	Yapılan Deneyler ve Sonuçları .....	76
2.4	Sonuç - Tartışma .....	114
	Özet .....	115
	Summary .....	116
	Teşekkür .....	117
	Özgeçmiş .....	118
	Kaynaklar .....	119

### TABLolar

1.1	Isparta ilinin Dikim Sahaları .....	6
1.2	Gülbirliğe Bağlı Fabrikaların İmbik Sayıları ve Kapasiteleri .....	33
1.3	Otomatik Kohobasyon ve Yüzey Gerilim Yönleri ile Yapı- lan Çalışma Sonuçları .....	44
1.4	Gül Suları İçersindeki Yağ Miktarının Tayinin de Kulla- nılan Standart Çözeltiler ve Renk Numaraları .....	45
1.5	Rozentaler Renk Skalaları ve Karşı Geldikleri Konsan- trasyonlar .....	46
1.6	Distilasyon Sonunun Rozentaler ve Güncel Yöntemlerle Tayininden Sonra Elde Edilen Gül Yağlarının Analitik Parametreleri .....	47
1.7	Bulgar, Türk ve Türk Köylü Gül Yağının İçerdiği Bile- şikler ve Yüzdeleri .....	49
1.8	Ticari, Bulgar, Türk ve Hindistan Gül Yağlarının Fiziko-Kimyasal Özellikleri .....	56
1.9	Gülün Yıllara Göre kg Maliyeti .....	62
1.10	1986 Yılı İçin, Dekar Gül Bahçesi Tesis Maliyeti .....	62

1.11	Gül Yağı ve Gül Suyu İhracat Değerleri .....	66
1.12	Türk ve Bulgar Gül Yağlarının Dünya Piyasalarındaki Durumu .....	67
2.1	Gül Çiçeklerinin % Yağ Verimleri ve Yağ Üzerinde Yapılan Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları .....	77
2.2.	Laboratuvar ve Fabrikada Elde Edilen 1.Yağ % Verimleri ve Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları .....	82
2.3	Laboratuvar ve Fabrikada Elde Edilen 2.Yağ Verim ve Bileşen Yüzdeleri .....	88
2.4	Gül Yağlarının Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları .....	94
2.5	Gül Yağlarının Fiziko-Kimyasal Özellikleri .....	109
2.6	Yağlardaki % feniletıl Alkol ve sitronellol/geraniol Oranı .....	111

#### KISALTMALAR

GC : Gaz Kromatografisi

UV : Ultraviyole (mor ötesi)

IR : Infraruj (kıızıl ötesi)

CIMAP : Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants

## 1 . B Ö L Ü M

GENEL GİRİŞ

## 1.1 Giriş:

Türkiye önemli bitkisel ihraç ürünlerinden olan gül yağını yaklaşık yüz yıldan beri üretmektedir. Ülkemiz dünya gül yağı üretiminde de önemli bir yere sahiptir.

1950 li yıllardan beri endüstriyel gül yağı üretiminin yapıldığı ülkemizde üretilmekte olan gül yağının endüstriyel proses şartlarını tesbit etmek, taze ve fermente olmuş güllerden elde edilen gül yağının üretim şartlarını, kalitesini tesbit etmek ve muhtelif firmalarca üretilen gül yağlarının kalitesini ortaya çıkarmak gayesiyle analitik çalışmalar yapmak bu araştırmanın amacını oluşturmaktadır.

## 1.2 Tarihçe

Eski Çin ve Sanskrit tarihlerinde gülün nefis kokusundan bahsedilmektedir. Günümüzde olduğu kadar çok eski tarihlerde de gül yağı ve gül suyunun dini törenlerde kullanıldığı bilinmektedir.(1).

Gül yağı ve gül suyunun elde edilmesi ve kullanımı ile ilgili ilk bilgilere Arap tarihçisi İbni Haldun'un eserlerinde rastlanır (1,2). İbni Haldun su buharı distilasyonu ile elde edilen gül yağının en değerli ve kaliteli ürün olduğunu, yağ altı suyunun gül suyu olarak kullanıldığını ve 8-9. asırda Hint ve Çin'de önemli bir ticaret maddesi olduğunu kaydetmektedir (2).

Daha önceleri gül petalleri zeytin yağında bekletilerek gül kokusunu alan zeytin yağı parfüm gibi kullanılırdı. Bazı kaynaklar ancak 14. asırda gül suyu üzerinde toplanan yağın ayrılarak gül yağı olarak kullanıldığını yazmaktadır. Hatta o asırda, İran Şahlarından birinin kızı olan Nurcihan'ın düğün törenleri sırasında, saray bahçesindeki havuzlara doldurulan gül suyunun üzerinde yüzen yağ tabakasını toplattığı ve bu usulle gül yağı eldesine başladığı yazılmıştır. Bu sebepten doğuda gül yağı uzun zaman "İTRİ CİHANGİRİ" adı ile tanınmıştır. Yine aynı kaynakta gül yağının distilasyon ile eldesinin İran'da başlayıp buradan Anadolu'ya ve Türkler aracılığı ile 18. asırda Bulgaristan'a geçtiği belirtilmektedir. Katip Çelebi (Hacı Kalfa) "Rumeli ve Bosna Coğrafyası" adlı eserinde 17. asrın başlarında Edirne çevresinde geniş gül bahçelerinin bulunduğunu ve gül suyu elde edildiğini yazmıştır (3).

Evliya Çelebi 17. asrın ortalarında İstanbul'da gül suyu satan 300 dükkan tespit etmiştir (4). G.Bredeman'a göre 1894 yılında Bulgaristan'dan göç etmiş bir köylü Anadolu'ya Kazanlıktan ilk gül fidanını (Rosa damascena Mill.) getirmiş olduğu iddia edilmekte ve bu Topalov tarafından doğrulanmaktaysa da (1-3.5-8). Sultan Abdülhamit II (1842-1918) in teşviki ile Rumeli (Bulgaristan) den gelen göçmenlerin 1880 yıllarında Bursa yöresinde yağ gülü yetiştirmeye başlamış oldukları da tarihi bir gerçektir. 1886 yılından itibaren bu bölgede gül yağı elde edilmiş ve miktar zamanla artmıştır. Aynı Sultan İstanbul'daki Çavuşbaşı çiftliği'nde yağ gülü yetiştirmiş, 1888 yılından itibaren burada yetiştirilen güllerden de gül yağı elde edilmiştir. Adana, Ankara, Aydın, Diyarbakır, Edirne, Kastamonu, Konya, Trabzon gibi çeşitli yörelerde köylüye bedelsiz gül fidanı dağıtılarak ekim teşvik edilmiştir (9.10). Fakat üreticinin elinde yeterli miktarda imbik bulunmaması gül yağı üretiminde istenen sonucu vermemiştir (9) ve sonuç olarak Türkiye'de gül yağı üretimi Isparta, Burdur yöresiyle sınırlı kalmıştır.

### 1.3 Botanik

Rosa cinsi süs bitkisi olarak Kuzey Yarımkürenin iklimi çok sert bölgeleri haricinde yaygın olarak yetişir. Güney Yarımküreye girmemiştir (1).

Türkiye Florasında 23 Rosa türü kayıtlı (11) olmasına rağmen gül yağı eldesinde kullanılan ve kültürü yapılan Rosa damascena'dır. R.damascena vatanı belli olmayan bir türdür ve melez olduğu, yani R.moschata J. Herrm. ile R.gallica L.'nin hibriti olduğu tahmin edilmektedir (3,12). İlk olarak İran'da yetiştirildiği, oradan diğer



ülkelere yayıldığı sanılmaktadır (13).

Rosa damascena Mill.: Isparta Gülü, Pembe Yağ Gülü, Sakız Gülü adlarıyla da bilinen pembe renkli, yarım katmerli ve kuvvetli kokulu çiçekler açan, çok senelik dikenli bir bitkidir. Gövde silindir biçimli içi dolu, esmer renkli, çok dallı ve dallar sık dikenli. Yapraklar alternan dizilişli, saplı ve stipulalı, imparipennat, 5-7 foliollü, Folioller 3-4 cm uzunluğunda oval şekilli, basit dişli kenarlı ve alt yüzleri tüylü (3). 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 kırmızımsıtrak bir renk alır. İçinde etrafı tüyler ile kaplı nukslar vardır.

Rosa alba L. beyaz yağ gülü adıyla bilinir (3). Türün kültür var-yete ve melezleri Türkiye'de yetiştirilmektedir (9). Yapraklar az çok daire biçiminde, kenarları basit dişli, alt yüzü sık tüylü. Çiçekler büyük, beyaz renkli, katmerli ve kokulu olmasına karşılık hava değişikliklerine dayanıklı olması ve fazla bir bakım istememesi yüzünden Isparta çevresinde bir miktar yetiştirilmektedir (3).

#### 1.4 Gülün Tarımı, Toplanması, Saklanması

Uçucu yağ taşıyan bitkiler genellikle sıcak iklim bölgelerinde yetişmektedir. Tropik ve subtropik bölgelerle ılıman iklim kuşağının bölgelerinde de aromatik bitkiler bulunmaktadır. Ülkemiz de içine alan Akdeniz Bölgesi ise, uçucu yağ bitkileri açısından en zengin bölgeler-

lerden biridir (14).

Bir uçucu yağ bitkisi olan Rosa damascena'nın kültürü Güney-Batı ve Orta Anadolu'da Göller Bölgesinde gelişmiştir. Belli başlı üretim merkezleri Keçiborlu vadisi, Burdur Gölü kıyıları ve İslamköy-Isparta bölgesidir. Isparta ilinin yıllara göre dikim sahaları Tablo 1'de görülmektedir (1,6,15).

Tablo 1.1 Isparta ilinin dikim sahaları

Yıl	Alan (Hektar)
1981	1705
1982	1680
1983	1690
1984	2058
1985	2213
1986	2889
1987	3900
1988	3900

Bölgede 1400 m, yükseklikteki köylerde dahi üretim yapılmakta, ulaşımın güç olduğu bu yörelerde köylüler ürünlerini kendileri distillemektedirler (6).

Rosa damascena'nın kültüründe dikkat edilmesi gerekli ve verimi arttırıcı şartlar aşağıda verilmiştir.

a) İklim: R.damascena ılıman iklimde yetişir. İlkbahar aylarında kurak, don, kırağı gibi meteorolojik olayların yaşanmadığı ve çiçek

zamanı çiy düşen iklimden hoşlanır. Ülkemizde en fazla ekimin yapıldığı Isparta ilinin iklimi bu şartlara uygundur.

Isparta Orta Anadolu, Ege ve Güney Anadolu Bölgeleri arasında bir geçit iklim kuşağında yer almaktadır. Yazlar, Ege, Güney Anadolu kadar sıcak değil, kışlarda Orta Anadolu kadar sert değildir. Yaz aylarında en yüksek ısı 38<sup>0</sup>C, kış aylarının en düşük ısı ise -15<sup>0</sup>C dır. Yıllık ortalama yağış miktarı 500-600 mm dir. Ayrıca üretim alanlarının Göller bölgesinde yer alması yüzünden havadaki nisbi nem oranı % 65-70 civarındadır ((1,16).

b) Toprak: R.damascena, toprak yönünden çok seçici değildir. Fakat fazla killi ve kireçli topraklardan hoşlanmaz. Hafif kumlu, derin ve süzek, organik maddelerce zengin topraklar ekime daha uygundur. Eser miktarda demir tuzları ve hafif nem verimi olumlu etkiler, Isparta'da gül bahçeleri genelde kumlu ve derin topraklarda yer almıştır (1,5,6).

c) Arazi: Etrafı açık, havadar, bol ışık alan araziler ekim için uygundur. Yön bakımından seçici olmamasına rağmen gül verimini olumsuz etkileyen Güney-Batı rüzgarlarını almamasına dikkat etmek gerekir. Soğuk hafif rüzgarlar tomurcukların yavaş açılmasını sağlar, yağ veriminde % 40'a kadar artış sağlar. Çok sıcak günler çiçeklenmeyi arttırırken, kuraklık uçucu yağ miktarını azaltır. Şiddetli fırtınalar ve kuraklık tomurcuklara zarar vererek verimi olumsuz etkiler. Ilkbaharda görülebilecek don olaylarından etkilenmemeleri için çukur olmayan hafif meyilli tarlaların seçilmesine dikkat edilmelidir (1,6).

d) Toprağın hazırlanması: Dikilen çeliğin çabuk ve kolay köklenmesi ve gelişmesi için toprağın derin sürülmüş olması gerekir. Isparta

yöresinde Eylül-Ekim ayları toprağın işlenmesi için en uygun zamandır. Dikimden 15-20 gün önce 1, 5-2 m aralıkla 40-50 cm genişlikte karıklar açılarak arazi hazırlanır (1).

e) Çelik temini: Gül çelikleri 7-12 yaşlarına gelmiş ve verimi azalmış gül bahçelerinden temin edilir. Odunlaşmış kalın çelikler toprak seviyesinin 4-5 cm derinliğinden kesilir. Çeliklerin 100-150 cm boyunda ve budanmış olması istenir. 1 dekar gül bahçesi için 1200-1400 adet çelik gereklidir (1).

f) Dikim: Önceden hazırlanan karıklar, üst yüzeyden alınan toprakla 10-15 cm doldurulur. İdeal dikim zamanı sonbahardır. İlbaharda boy atan genç sürgünlerin üzerine tekrar toprak ilave edilir (1,3,6).

g) Bakım ve gübreleme: Sonbaharda ekilmiş bahçelere ilkbahara kadar bakım gerekmez. İlbaharda karıkların üzerinde kaymak bağlayan tabakanın kırılması, yabancı otların temizlenmesi gerekir. Sulamanın mümkün olduğu bölgelerde yaz aylarında sulama yapılabilir. Sulanmayan bahçelerde 1 dekar gül bahçesinin verimi 350-600 kg, sulanabilir bölgelerde ise 800-900 kg dır. Yeni kurulmuş bahçede ikinci yıldan itibaren verim alınır. 4-5 yıllık bahçede verim en yüksektir. 7-12 yıl verim alınır. Yetişmiş gül bahçelerinde ise bel veya pullukla Kasım ayında toprağın işlenmesi gerekir.

Organik maddelerce fakir olan gül bahçelerine gübreleme gereklidir. Bahçe hazırlanırken 1 dekara 3 ton yanmış çiftlik gübresi atılması, gül yetiştikten sonra 3 yılda bir bu işlem tekrarlanmalıdır. Bu gübreleme sonbaharda veya en geç Şubat ayında yapılmalıdır. Bunun ya-

nında kimyevi gübreninde verilmesi gerekebilir. Bu ancak toprağın tahlil sonuçlarına göre azotlu gübrelerden biri (Amonyum sülfat, amonyum nitrat, üre) ve fosforlu gübrelerden biri (Triple Süper Fosfat, Diamonyum Fosfat, Kompoze) nin verilmesi gerekebilir. Kimyevi gübrenin Şubat ayında verilmesi, çapalama ile toprağa iyice karıştırılması gerekir (1)

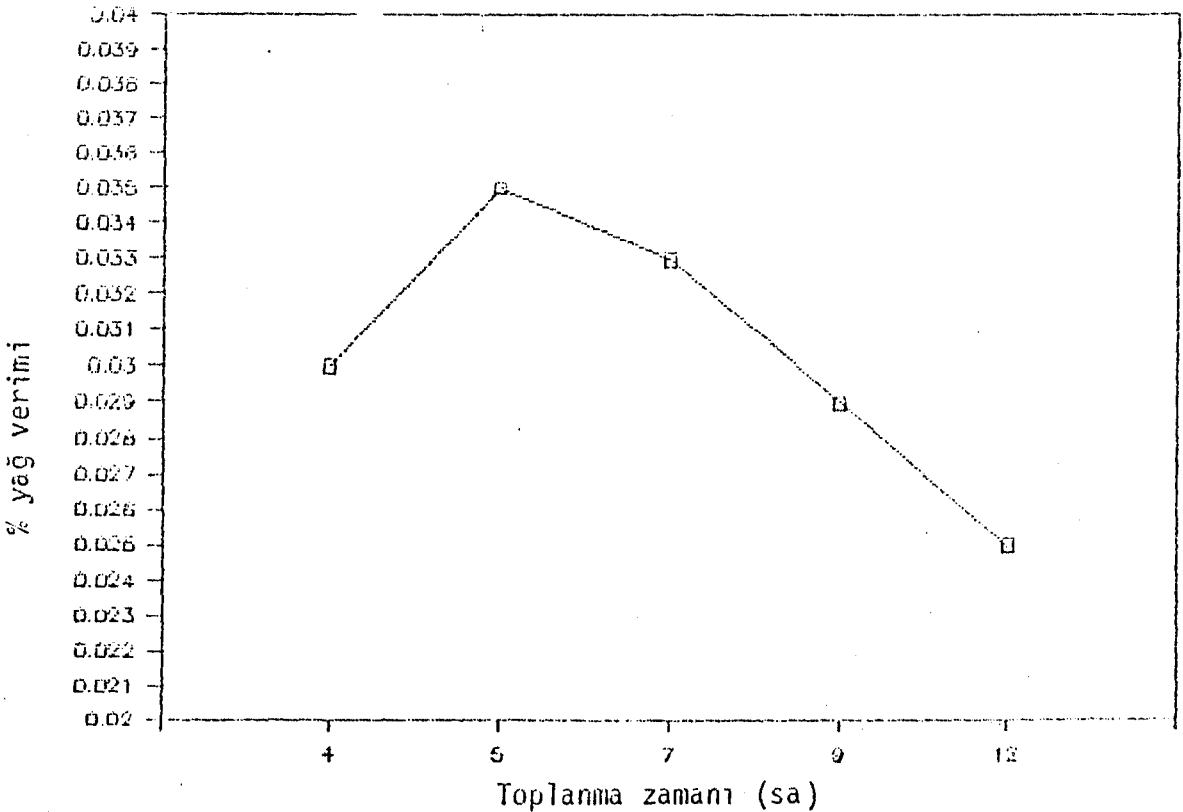
h) Budama: Gül bahçelerinde 3 tip budama uygulanır. Bunların ilki her yıl Kasım-Mart aylarında yapılan kuru dalların ayıklanmasıdır. İkinci budama tipi olan çırpma, taze sürgünlerle dal uçlarında 5-7 göz kalacak şekilde yapılır. Üçüncü budama ise gençleştirme amacıyla yapılır,gülün gelişmesinde bir durgunluk göze çarptığında uygulanmalıdır. Gençleştirme ile bir gül bahçesinde 20-25 yıl ürün almak mümkün olur (1).

i) Hasat ve hasat sonrası işlemler: Nisan ve Mayıs aylarındaki iklim şartlarına göre Isparta-Burdur yöresinde 20 Mayıs ile Haziran ayının ilk haftası genellikle hasata başlanır. Hasat 25-30 gün devam eder. Yağ verimi çiçeklerin tam açtığı anda en yüksektir (1). Güllerin toplanma işlemi, güneşin doğuşunda yani saat 04.00 de başlar ve 09.00-10.00 a kadar devam eder, daha sonra toplanan petaller kokularının önemli bir kısmını ve renklerini kaybederler. Fabrikalar normal olarak saat 10.00 dan sonra toplanan çiçekleri kabul etmezler (1,6,8,17). Çiçekler üzerindeki çiy kalkmadan toplama işlemi tamamlanmalı, güneş ışınlarının yükselmesiyle petallerdeki yağ miktarı azalmaya başladığından sabah erken saatte toplanan petaller hemen işlenmelidir (1,14,18). Güller; dalından, tam gülün alt kısmından kopartılarak ayrılır, sepet veya torba içersine toplanır. Bunlarda 20 kg çiçek alabilecek torbala-

ra aktarılır. Torba sayısı yeterli miktara ulaştınca yapıldığı yerlere ulaştırılır (1,6).

Toplanan güller tarlada güneş altında kaldığı zaman çok çabuk ısınır ve fermente olur. Torbalardaki ısı 4 saat içerisinde 35-40°C'ye kadar ulaşır. Çiçeklerin saklanması sağlamak ve kontrol etmek gereklidir (6). Bu nedenle süratle fabrikaya ulaştırılan torbalar açılıp petaller serin ve kuru bir zemine yayıldıktan sonra sürekli karıştırılıp hafif nemlendirilerek bozulmaları önlenir. İşleme öncesi petaller tekrar torbalara doldurularak imbiklere sevk edilir.

Sabah erken saatlerde toplanarak, fabrikaya gönderilen çiçeklerin daha iyi verim verdiği, Bulgar uzmanlar tarafından ispatlanmıştır. Çiçeklerin toplanma zamanına göre yağ verimi Şekil 1.1.'de görülmektedir (8,17).



Şekil 1.1 Gül Çiçeklerinin Toplanma Zamanına Göre Yağ Verimi

Uzmanlar saat 20.00'de yapılan hasatta saat 07.00'deki yağ miktarının 2/3 sinin kaybolduğunu görmüşlerdir (8).

Bulgaristan'da güller hemen distile edilmeyecekse depolarda saklanır, ancak burada rüzgardan ve güneşten korunmalarına rağmen iyi sonuç alınmadığı görülmüştür. Bulgar gül çiçeklerinin herhangi bir kayıp olmadan %20 NaCl çözeltisi içersinde 144 saat güvenli olarak bekletilebileceği literatürde belirtilmiştir (19).

Hindistan kaynaklı bir literatürde ise çiçeklerin toplandıktan sonra hemen işlenmesi, miktarının fazla olması halindeyse fermentasyon ve yağ kaybını önlemek için % 5'lik NaCl çözeltisi içerisinde bekletilmesinin uygun olacağı ifade edilmiş (20), ayrıca fosfat tampon çözeltisine daldırılması da bir yöntem olarak belirtilmiştir (21).

### 1.5 Uçucu Yağlar Hakkında Genel Bilgiler

Uçucu yağlar bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan, kokulu, uçucu ve su buharı ile sürüklenen bileşiklerdir. Terpenik hidrokarbonların ve bunların oksijenli türevlerinin karışımı olup terkiplerinde bunlar yanında organik asitler, alkoller, ketonlar, fenoller gibi maddelerde bulunmaktadır.

Uçucu yağlar bitkilerin salgı sistemlerinde (salgı tüyleri, salgı tüyleri, salgı hücreleri, salgı cepleri, salgı kanalları) oluşurlar. Fakat Flos Rosae'de uçucu yağ petallerin parenkima hücrelerinde dağılmış olarak bulunur (14,22-24).

Uçucu yağ elde yöntemleri şunlardır:

1. Distilasyon
  - a) Su distilasyonu
  - b) Su-buhar distilasyonu
  - c) Buhar distilasyonu
  - d) Kuru distilasyon
2. Organik çözücü ile tüketme
3. Sabit yağ ile tüketme
4. Sıkma

#### 1.5.1 Distilasyon

##### 1.5.1.1 Su Distilasyonu:

Kaynatılmakla bozulmayan bitkisel materyal ile çalışıyorsa seçilir. Bitkisel droglardan uçucu yağ ve aromatik su eldesinde kullanılır. Hemen hemen bütün uçucu yağların kaynama noktaları suyun kaynama noktasından yüksektir. Fakat kaynama noktalarından çok daha düşük sıcaklıklarda su buharı ile sürüklenebilecek yapıdadırlar. Bu işlem için gerekli taze drog kullanılır. Materyal distilasyon cihazına yerleştirilir, yeterli yani materyalin üzerini örtecek kadar su ilave edilir. Distilasyon aygıtı, dışındaki buhar çeketi yardımıyla ısıtılır. Buharlaşan su ve yağ soğutucudan geçerek yoğunlaşır ve toplama kabına gelir. Bütün uçucu kısımlar toplama kabında toplanana kadar distilasyona devam edilir. Toplama kabında su ve yağ ayrılır.

##### 1.5.1.2 Su-Buhar Distilasyonu:

Kaynama noktası yüksek olan maddeleri, uçucu olmayan yabancı



maddelerden veya kaynama noktası çok daha yüksek olan diğer maddelerden ayırmak için kullanılan bir metoddur. Materyal ısıdan bozulan maddeler içeriyorsa uygulanır. Materyal taze ise buhar bir boru aracılığı ile su-drog karışımı içerisine gönderilir. Böylece ısı ile parçalanma olasılığı ortadan kaldırılmış olur. Materyal kuru ise toz edildikten ve maserasyon işleminden sonra aynı yöntemle yağ elde edilir.

#### 1.5.1.3. Doğrudan Buhar Distilasyonu:

Taze materyale uygulanan bir yöntemdir. Materyal distilasyon kazanına yerleştirildikten sonra gönderilen buhar yağı da beraberinde sürükleyerek toplama kabına getirir. Buhar distilasyonu sırasında bazı maddeler dayanıklılıklarını sürdürdükleri halde, bazıları hidroliz olurlar. Bu hidrolize engel olmak, ya da hidrolizi en düşük düzeye indirebilmek için hücre zarından su ve buharın difüzyon hızını çok iyi düzenlemek ve distilasyonu mümkün olduğu kadar hızlı yapmak gerekir (14). Tüm distilasyonlarda elde edilen uçucu yağ sulu kısımdan florentin kapları yardımıyla ayrılır. Florentin kapları uçucu yağın sudan hafif veya ağır oluşuna göre farklı şekilde yapılmıştır. Gül yağında, sudan hafif yağlar için olan tipi kullanılır. Uçucu yağ alındıktan sonra kalan sulu kısım bir miktar uçucu yağ içerir. Yağ, bu suya tuz ilavesiyle çözünürlüğü azaltarak ayrılabilir. Bu sulardan bir kısmı Aromatik Sular adı altında eczacılıkta kullanılır.

#### 1.5.1.4 Kuru Distilasyon:

Bazı droglar kuru kuruya ısıtılırsa uçucu maddeler kısmen oldukları gibi kısmen parçalanarak distile olurlar. Bu işlem özel imbikler-

de uygulanır ve "Pyrogenation" adını alır. Bu imbikler çelikten yapılır. Odun, kömür veya gazla ısıtılırlar. Kuru distilasyona tabi tutulacak ağaç odun ve dallar kurutulur, küçük parçalar halinde kazanlara doldurulur ve distile edilir. Distilasyon ürünleri soğutucudan geçirilerek toplanır.

#### 1.5.2 Organik Çözücü ile Tüketme:

Organik çözücü, uçucu yağın yanında sabit yağ, mum ve boya maddelerini de çözer. Organik çözücünün heri kazanılmasından sonra elde edilen maddeye konkret denir.

#### 1.5.3 Sabit Yağ ile Tüketme:

Materyal genellikle domuz yağı ile temasta bırakılır. Uçucu yağ sabit yağa geçer. Bu sabit yağ absolü etanolle tüketilerek ve etanol alçak basınçta yoğunlaştırılarak uçucu yağ elde edilir.

#### 1.5.4 Sıkma:

Narenciye kabukları gibi bazı materyallerin soğukta sıkılmasıyla uçucu yağ eldesi de mümkündür (24).

Bir uçucu yağ olan gül yağı hidrodistilasyon ile elde edilmektedir ve gül yağı üretimi ile ilgili bilgiler Bölüm 1.7'de verilmektedir.

Uçucu yağların bitkiler tarafından hangi amaçla üretildiği tam olarak anlaşılmasına rağmen; metabolizma artığı maddeler veya bitkinin yaralanması sonucu meydana gelen reçineler için çözücü olabilecekleri, böceklere karşı koruyucu olabilecekleri gibi böcekleri cezbederek tozlaşmaya yardımcı olma özelliklerine sahip olabilecekleri ileri

sürülmüştür (14,16,23). Akdeniz ve step iklimleri gibi sıcak iklimlerde uçucu yağ taşıyan bitkilerin fazla miktarda yetiştiği gözönünde tutularak, uçucu yağın bitki üzerindeki havayı bağlayarak bitkinin fazla su kaybını önleyebileceği de öne sürülmüştür (23).

Uçucu yağlar başlıca koku ve tat verici olarak, uyarıcı, anti-septik veya antispazmodik etkilerinden dolayı kullanılırlar (22).

#### 1.6. Konkret ve Absolü Eldesi:

Konkret, gül petallerinin organik bir çözücü ile tüketilmesi ve sonra organik çözücünün alçak basınçta uzaklaştırılmasıyla elde edilen üründür.

İçinde karıştırıcı bulunan 3000 l kapasiteli gül kazanlarına 600-750 kg gül çiçeği yüklendikten sonra gül kazanı yarısına kadar hekzan ile doldurulur ve 1/2 saat işleme tabi tutulur. Yağlı hekzan yağ kazanına pompa vasıtasıyla verilir ve 50-60°C arasında ısıtılır. Çiçek kazanına tekrar hekzan verilerek 15 dakika işlenir ve yağlı hekzan alınır. Yağ kazanında hekzan uçurularak kazanın dibindeki yağ vakum kazanına alınır. Vakum yapılarak hekzan tamamen uzaklaştırılır. Konkret içersindeki kokuyu uzaklaştırmak için alkol ile muamele edilir ve alkol uzaklaştırılarak saf olarak konkret elde edilir. Sıcakken 5 l'lik tenekelere doldurulur (1,15).

Konkretten kokulu maddeleri ayırmak için, konkret absolü etanol ile tüketilir ve etanole geçen kısım "absolü" adını alır (24,25).

Konkretten elde edilen absolü gül yağının ana maddesi feniletialkoldür. Feniletialkol distilasyon suyunda çözüldüğü için, distilas-

yon ile elde edilen gül yağında feniletılalkol miktarı düşüktür (25).

### 1.7 Gül Yağı Üretimi ve Teknikleri:

Gül Yağının en önemli üreticileri Türkiye ve Bulgaristan'dır. Çin, Fas, Hindistan, İran, K.Afrika, Rusya, İspanya, Fransa ve İtalya'da gül yağı üretilmektedir (14,16,26-29). Fas, Fransa ve K.Afrika'da R.centifolia L. (26,27,29). Türkiye ve Bulgaristan'da R.Damascena yetiştirilmektedir.

Bulgaristan'da gül yağı Meriç ve Tuna nehirlerinin vadilerinde; Filibe, Eski Zagra ve Kazanlılık bölgesinde yetiştirilmekte olan güllerden elde edilmektedir (26).

#### 1.7.1 Bulgaristan'daki Gül Yağı Üretim Tekniği:

Bulgaristan'da güller 25 Mayıs-20 Haziran arasında çiçek açar. Bu dönemde ısı 22-30°C arasında değişir. Gül çiçekleri sabah saat 8'den önce toplanır. Toplanma gecikirse yağ veriminde azalma olur. Toplanmış çiçekler saatte yaklaşık % 5-10 yağ kaybederler. Bu nedenle çiçeklerin hemen yerine ulaştırılıp mikserle 1:9 oranında su ile karıştırılması gerekir. Tümü ile distilasyon yapmak gerekirse 30°C deki su kullanılır. Mikserler dolu ise, çiçekler büyük depoların zeminlerine serilir, üzerlerine az miktar su serpilir ve cereyan olmayacak şekilde havalandırma sağlanır (30).

Bulgaristan'da farklı sistemlerle;

- 1- Küçük imbiclerle açık ateşte,
- 2- Büyük imbiclerle açık ateşte,
- 3- Döner cihazlarda ve vakum altında buharla gül yağı elde edilmektedir.

1902 yılına kadar Bulgaristan'da distilasyon işlemi küçük bakır kazanlarda yapılmış, sonra eski distilasyon sisteminin yerini modern metodlar almış ve büyük imbikler kullanılmaya başlanmıştır.

Direk ateşte kullanılan 500-2500 l kapasiteli büyük imbiklerde her işlemde 100-500 kg gül işlenebilmektedir. Bunlar genellikle bakırdan yapılmışlardır ve sabit veya hareketli başlara sahiptirler. Bunların değişik tipleri bulunmaktadır.

İşlem sırasında imbiklere tüm çiçeklerin üzerini örtecek kadar su doldurulur. İşçiler uzun sopalar ile karıştırma işleme yaparak çiçeklerin birbirinden ayrılmasını sağlarlar. Normal zamanlarda çiçek-su oranı 1 kg çiçeğe 4-5 l su olarak tesbit edilmiş olup imbiğin kapağı kapatıldıktan sonra ateşin yakılarak ısının yavaş yavaş artması sağlanmaktadır. Ani ısı artışının gül yağındaki bazı hafif parfüm elementlerinin kaybına sebep olduğu belirtilmektedir.

Isıtma işleminde; karışımın 1.5 saat kondensere gelmeden ısıtılması, sonra kondenserden geçirilmesi önemli bir kural olarak belirtilmektedir.

Kondenserin üst tarafından sıcak, alt tarafının soğuk olmamasına dikkat edilerek distilatın sıcaklığının 35°C nin üzerinde tutulması istenmektedir.

Distilasyon işlemine kg çiçek başına 1 l gül suyu toplanıncaya kadar devam edilerek gül suyu tanka alınır. Tank dolduğu zaman otomatik olarak redistilasyon (kohobasyon) için büyük bir depolama tankına pompalanır.

Su yüzeyinde yeşilimsi-sarı renkte yağ görülür. Bu direk yağdır ve Bulgaristan'da "Surovo Maslo" (çığ yağ) diye bilinir. Yağ zaman zaman pipetle veya kaşıkla cam şişelere alınabilmektedir. Direk yağ veriminin oldukça düşük olduğu belirtilmiştir.

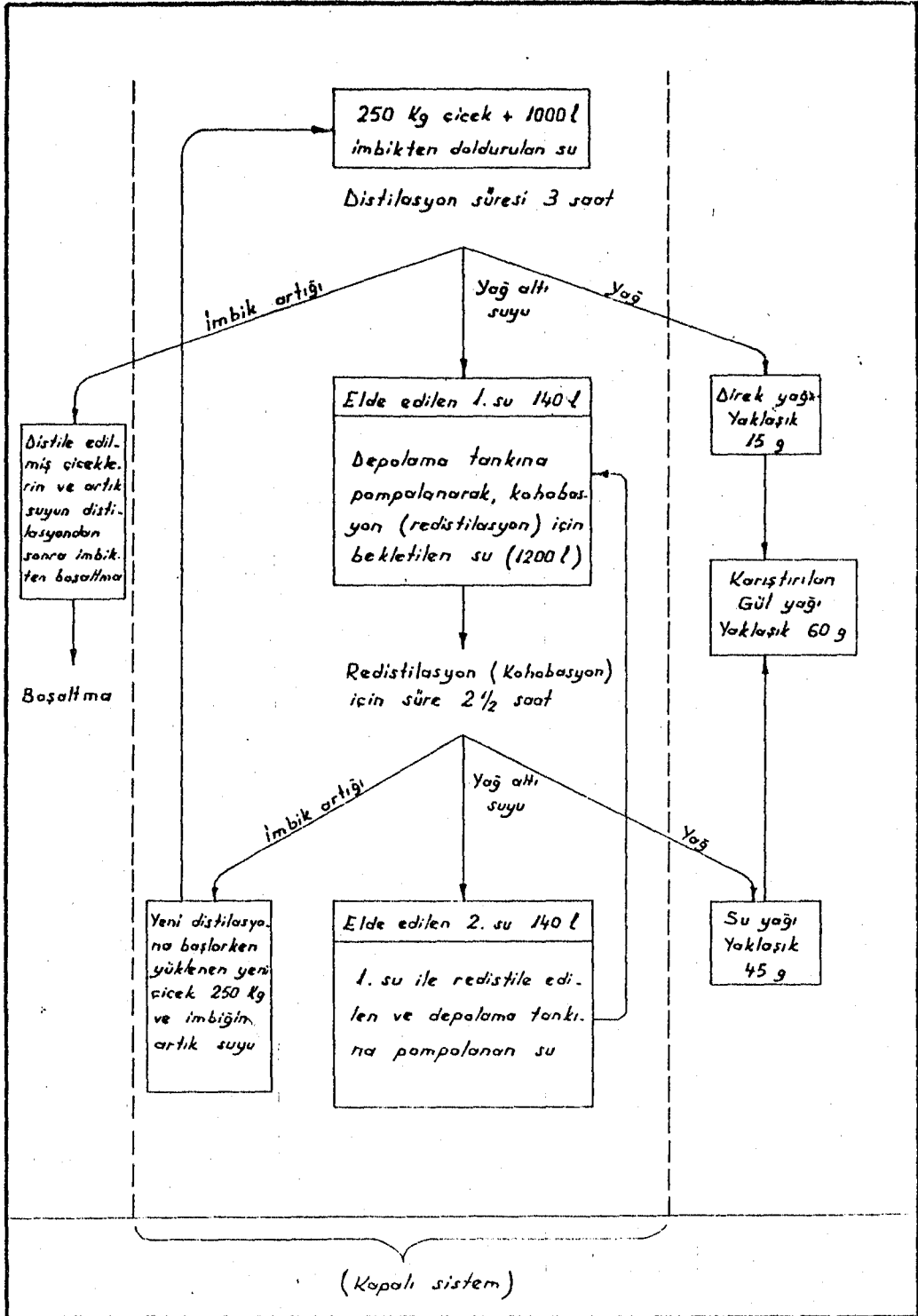
Tanklardaki suya "ilk su" denir ve tank yeterli miktarda dolunca başka bir imbiğe alınarak redistilasyon (kohobasyon) yapılır. Her bir imbiğe yaklaşık 1200 l ilk su konmaktadır. Ateş yakıldıktan 1.5 saat sonra distilat geçmeye başlar. Bundan 1 saat sonra distilasyon işlemine son verilir. Bu işlem sırasında kondenser soğuk olabilir. Çünkü yağ stearopten içermez. 150 l ye yakın gül suyu toplandığı zaman distilasyon işlemine son verilir ve yeni güller tankın içinde kalan suya ilave edilerek direk yağ elde etmek için distilasyon işlemine başlanır.

Toplanan 150 l gül suyu depolama tankına pompalanarak ilk su ile birleştirilir ve kohobasyon için bekletilir.

İlk suyun distilasyon işleminden sonra florentin kabında ayrılan yağ "su yağı" olarak bilinir ve Bulgaristan'da yerel adı "Prevarka" (tekrar kaynatılmış) dır. Bu yağ daima sıvıdır. Direk yağ ve su yağı karıştırılarak "Ticari Gül Yağı" elde edilir (Şekil 1.2).

Direk ve su yağ verimleri değişmekle birlikte tekrarlanan distilasyonlarda verimin % 25 inin direk yağdan, kalan % 75 inin ise su yağından alındığı belirtilmiştir.

Alınan gül yağı cam şişelerde bir kaç gün güneş ışığında bekletilerek partiküllerin çökmesi sağlanır ve yağ dekante edildikten sonra filtre edilip, bakır kaplara doldurularak depolanmaktadır (5,31).



Şekil 1.2 Bulgaristan'da uygulanan gül yağı üretim şeması

Buhar distilasyonu; pahalı denemelerden sonra kurulmuş ve bir kaç büyük fabrika tarafından yürütülmektedir. Buhar genellikle ayrı bir binada üretilmektedir. İmbiklerin 3000 l kapasiteli olanları da vardır ve direk ateş içinde kullanılabilir. İki tipi vardır ikinci tiptiyse direk buhara göre yapılmıştır. Bazı büyük fabrikaların her iki tip imbiğe de sahip olduğu belirtilmiştir (31).

Vakum distilasyonu; işleyen büyük bir tesis olmamakla beraber proses buhar distilasyon işleminden çok az farklıdır. Birinci distilasyonda yağ ayrılmaz. Oluşan ürün tümüyle gül suyudur, depolama tankına gönderilir ve redistilasyon işlemine tabi tutulur. Bu işlemde elde edilen verim yağın tüm verimi olmaktadır.

Döner cihazlarla gül yağı üretimi; işlem için kullanılan cihaz Charles Garnier tarafından Bulgaristan'a getirilmiş ve uçucu solvanlarla çiçeklerin ekstraksiyonu için kullanılan cihazın değişmiş bir şekli olarak tarif edilmektedir.

Cihaz sabit bir hazne içermekte ve bunun içerisinde yer alan çiçekler yatay bir eksen etrafında dönerken cihazın alt tarafında sürekli kaynayan su içerisine, cihaz döndükçe batarlar tüketilirler. Ekstraksiyon süresi oldukça düşüktür. Suyun çiçeklere oranı azdır. Bazı yerlerde 3:2 ve 2:1 olur. Sabit cihazlarda su yağının direk yağa oranı 3:1 ken, bu oran döner cihazda 2:1 dir. Elde edilen yağdaki fark, daha az stearopten içermesidir (31).

Starazagora bölgesinde Zimitza köyündeki fabrikada herbiri 9 ton kapasiteli bir dizi mikserle sahiptir. Bu mikserlerin gül çiçeklerini ve suyu, homojen hale gelinceye kadar karıştırması istenir. Su



ve çiçekler homojen hale gelince özel distilasyon imbiclerine pompalanır. Imbicler direk ya da endirek buhar ile bağlantılıdır. Önce endirek buhar imbiğin parçaları aşama aşama ısıtılır ve distilasyon başladığı zaman direk buhar gönderilir. Buhar, imbic içerisinde sürekli bir karışımın olmasını sağlar (30). Distilasyon işlemi yaklaşık 2 saat sürer, buhar yere dik olarak duran kondenserden geçer, distilat bir kaptan toplanarak yağın küçük bir bölümü burada ayrılır. Kondenserden kondense olmadan geçen buhar aktif kömür ile adsorbe olur.

Distilat "İRİNÇEV" in Kohobasyon aygıtında redistilasyona tabi tutulur:

İlk distilasyondan gelen distilat ön ısıtma odasına pompalanır. Burada sıcaklığı  $95^{\circ}\text{C}$  kadar çıkan ısıtılmış distilat ikinci odaya püskürtülür. Bu oda, yüzey alanı arttırmak için hareketsiz halkalar ile doldurulmuştur. Distilat bu halkalar üzerine püskürtülür, aşağıya doğru hareket ederken, üçüncü odadan gelen buhar yukarıya doğru ilerler ve beraberinde yağ da sürükleyerek ön ısıtma odasına geçer. Burada ısının bir kısmını bırakır ve tümüyle Kondensasyon için Kondensere oradan da yağ toplama kabına gelir.

İlk distilasyon ile yağın sadece % 20'si elde edilirken Kohobasyon prosesi ile geri kalan % 80 ide elde edilir.

Distilasyon ve redistilasyon fonksiyonları sürekli ve birbiri içersine geçmiştir. İşlem yaklaşık 2.5 saat alır.

Bulgaristan'da, 1953 gülyacı üretim kampanyasında laboratuvar düzeyinde yapılan çalışmalarda; açık havada 24 saat bekletilen çiçek-

lerde yapılan çalışmada verim % 0.028-0.030; % 20'lik NaCl çözeltisi içersinde 24 saat bekletilen çiçekler ile yapılan çalışmada % 0.059-0.060 verim bulunmuş. Buna göre açık havada 22°C de bekletilen çiçeklerin yağlarının % 50'sini kaybettiği tesbit edilmiştir (18).

Bulgar araştırmacılar; gül çiçeklerinin distilasyonundan sonra kalan artık içerisinde bir miktar yağ kalabileceğini artıkların tekrar distile edilmeden önce 2 saat boyunca pH: 2 de HCl'e hidrolizi yapıldığında fermentasyon ve mikrobiyal işlem ile artıktaki yağın açığa çıkabileceğini ve bu fermentasyonu yapan mikro organizmaların Saccharomyces, Geotrichum, Lycoperdon ve Aspergillus olduğunu belirtmişlerdir (32).

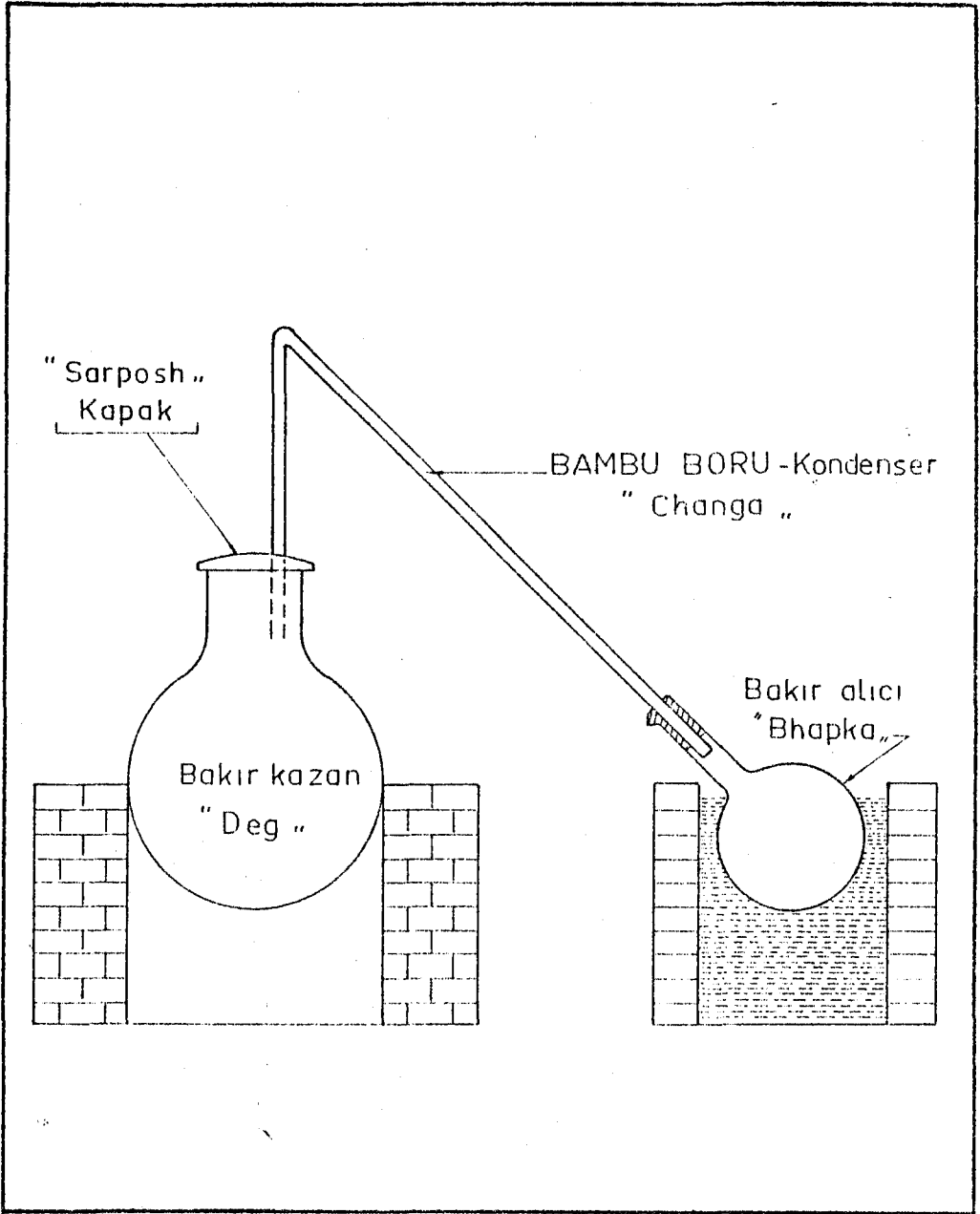
#### 1.7.2 Hindistan'da Gül Yağı Üretimi:

Hindistan'da gül yağı geleneksel ve modern distilasyon yöntemleri ile elde edilir.

##### 1.7.2.1 Geleneksel Distilasyon Üniteleri:

Distilasyon cihazı olarak 50-1000 kg kapasiteli "Deg" adı verilen bakır kap kullanılır. Kapların bakırdan yapılmış, ince, mantar biçiminde "Sarposh" denilen kapakları bulunur. Bu kap kondenser vazifesi gören ve "Chonga" diye bilinen bambu boru ile bağlantılıdır. Distilat soğuk su içersine daldırılarak muhafaza edilen "Bhapka" diye bilinen alıcıda toplanır (20,33,34).

Gül yağı genellikle 40 kg gül çiçeğinin 80-120 l su ile distilasyonundan elde edilir. Distilasyonda bir işlem yaklaşık 4.5-5 saat alır. Geleneksel distilasyonda gül yağı % 0.006-0.01 verimle elde edilir (34). Distilasyon ünitesi Şekil 1.3 'de görülmektedir.



Şekil 1.3 Geleneksel distilasyon ünitesi

### 1.7.2.2. Modern Distilasyon Üniteleri:

Şekil 1.4'de görülen CIMAP'daki tesis her beçte 1/4 ton gül çiçeği işleyecek kapasitede paslanmaz çelikten yapılmıştır. Direk ve indirek buhar kullanılmakta, beçten 60 g yağ alınmakta, verim % 0.03 olarak rapor edilmektedir. Hidrodistilasyon prosesinde elde edilen 2. distilasyon ürününün verimi 1. distilasyon veriminin % 25-30'u kadardır(33).

Hindistan'da R.damascena'nın çiçeklenme zamanı Mart-Nisan (yaklaşık 40 gün) ve Ekim-Aralık (yaklaşık 60 gün) dır. 20 Mart-30 Nisan tarihleri arasında 30 ton gül çiçeği işlenip % 0.023 verim alınırken, aynı verim 15 Ekim-30 Aralık tarihleri arasında 90 ton gül çiçeği işlenerek elde edilmektedir (35). Gül için senede 40-50 gon (33) veya 100 (35) çalışılmasının ekonomik olmadığı, diğer zamanlarda Mentha arvensis L. M.spicata L. yanında Palmarosa, vertiver, Clocimum, Hibiscus abelmoschus L. ninde işlenebileceği görüşüne varılmıştır (33,35).

Hindistan'da iyi kaliteli gül yağı üretmek amacı ile Lucknow'da CIMAP'ta araştırma projesi başlatılmış, pilot tesiste çalışmalar yapılmış, gece yağmur alan çiçeklerde yağ verimi % 0.0375 ve 4 saat süreyle çalışılan 20 beç sonunda alınan ortalama yağ verimi % 0.0255 olarak bulunmuştur.

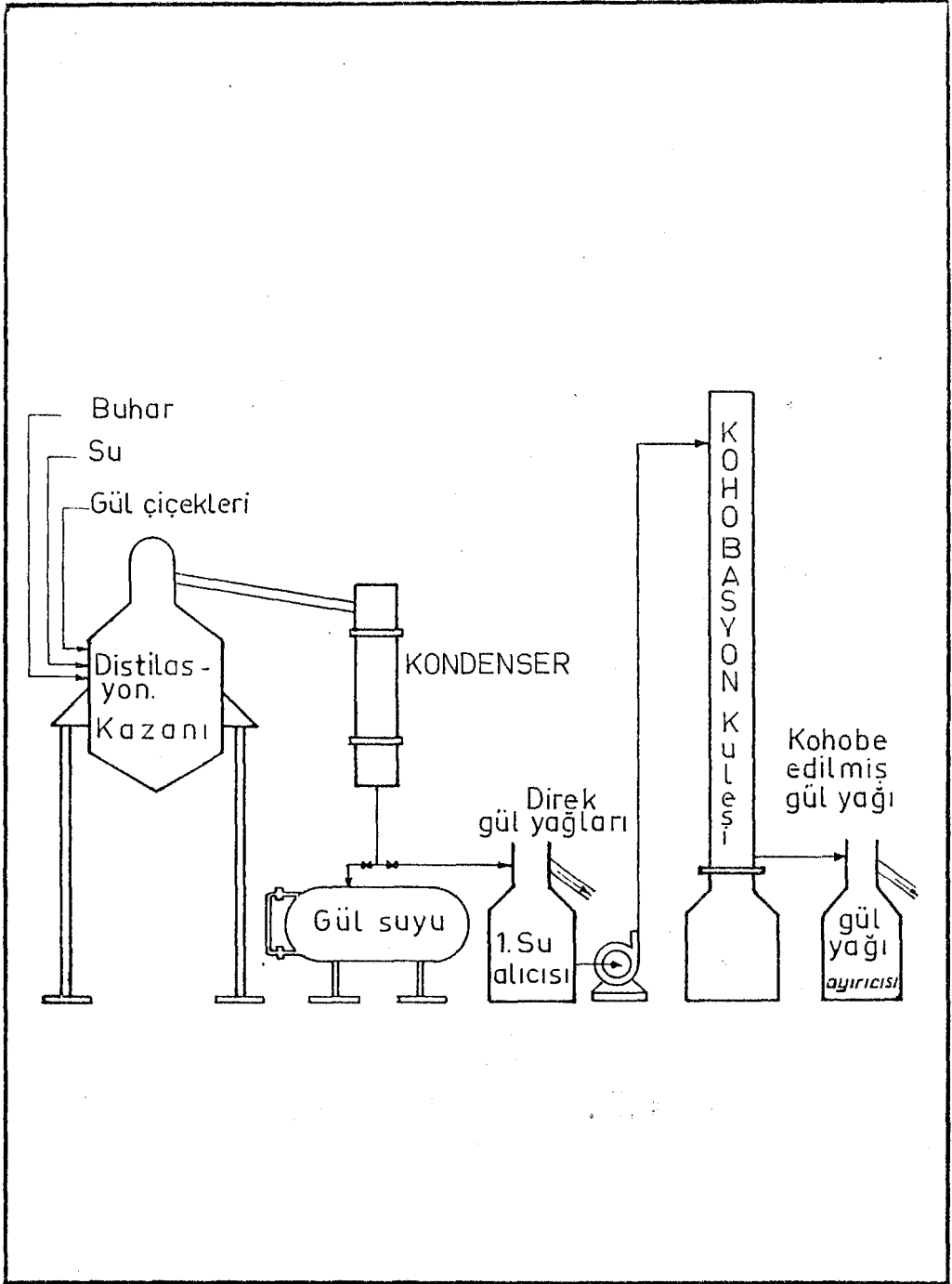
1. yağ ve kohobasyondan sonra elde edilen 2. yağ karıştırıldıktan sonra sıvı, soluk sarı renkli yağın 30°C deki yoğunluğu 0.87191,  $n^{25}$  1.46942,  $[\alpha]$  - 2.828 bulunmuştur. Yağın GC analizinde Perkin Elmer 3920 model ve TCD dedektör kullanılmış, sitronellol % 23.9 nerol % 12.4, geraniol % 34.9, feniletılalkol % 7.4, rose oksit % 1.3, linalol % 2.3, öjenol % 1.6, etanol % 1.2 ve bilinmeyen % 15.0 olarak

bulunmuş yeni yöntemle (modern. ünite Şekil 4.) kalitesi ve yüksek yağ verimi elde edilmiştir (34).

Hindistan'ın Kaşmir bölgesinde, tarım teknolojisi geliştirme çalışmalarında ikinci yıl çiçek sayısı 460 olan taze çiçeklerde yağ verimi % 0.035-0.08, CIMAP'tan temin edilen, Kodaikanal'da pilot ölçek çalışması yapılan ve Haziran 1894 te çiçeklenen güllerde yağ verimi % 0.04 olarak bulunmuştur (36).

Hindistan'da gül yağı "Ruh-Gulab" olarak bilinir. C.K. Atal'a göre gül yağı verimi taze çiçeklerde % 0.0045, geliştirilmiş distilasyon ünitelerinde % 0.01 - 0.016, NBRI da geliştirilen tarla distilasyon ünitelerinde % 0.03 - 0.04 dür (20).

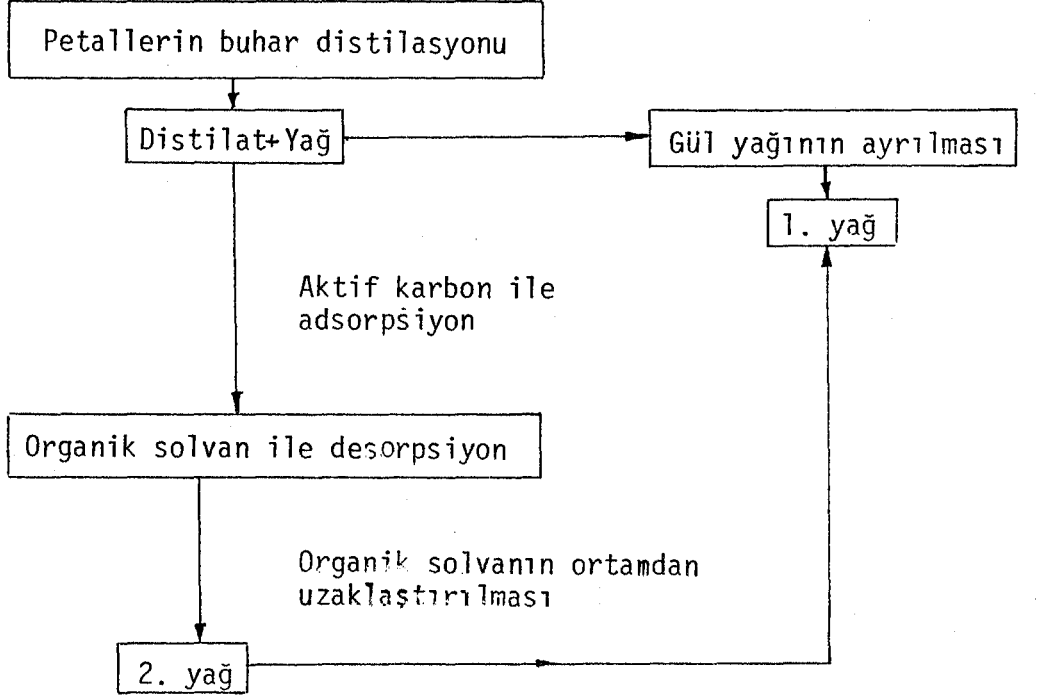
Hindistan'da gül çiçeklerinden distilasyon sonucu elde edilen gül suyu kokusunun olgunlaşması için 2-3 ay bekletilir. Daha sonra seyreltilir ve şişelenir. Marketlerde "Ek-Mana" (40 kg gül çiçeği distilasyonundan 20 l distilat) ve "Do-Mana" (80 kg gül çiçeği distilasyonunda 20 l distilat) olmak üzere iki kalitede satılır (20).



Şekil 1.4 Modern distilasyon ünitesi

### 1.7.3 Sovyetler Birliğinde Gül Yağı Üretimi:

Sovyetler Birliği gül yağı elde etmek için farklı bir yol izler. İşlem basamakları Şekil 1.5'de görülmektedir (17).



Şekil 1.5 Sovyetler Birliğinde uygulanan gül yağı üretim şeması

Ruslar gül çiçeklerinin sadece petallerini kullanırlar. Kullanım öncesi saklamak gerekirse, Petal: çözelti oranı 1:2 olacak şekilde % 20'lik NaCl çözeltisi içerisinde muhafaza ederler.

Çiçeklerin bu şekilde korunması yağ verimini 6 saat sonra % 44, daha uzun süre bekletildiğinde ise % 70 arttırır.

Bu şekilde elde edilen yağ, korunmayan çiçeklerden elde edilen yağdan daha iyi kalitededir (18). Rus Prosesinde elde edilen yağ geraniolden 15 kere daha fazla sitronellool içerir ve feniletıl alkolce zengindir (37). Ruslar aktif kömür işleminden sonra feniletıl alkolce zengin yağ elde ederlerken, Bulgar teknolojisinde feniletıl alkol suda

çözünmüş olarak kalmaktadır.

Gül yağı için Rus araştırmacıların önerdiği yeni bir metod şöyledir; % 0.3 Hidrolit enzim Petawamorin P10X (aktivitesi 18 ünite/g) Fermantasyon 45°C de 4 saat boyunca yapılır. İlk distilat toplanır ve 2. Fraksiyonlarda alınır. Aktif kömür ile muamele edilir ve eter ile ekstre edilir. Bu metod ile gül yağında yapılan kontrol deneylerinden % 26-42 kadar daha yüksek verim elde edilmiş, bu yağdaki feniletıl alkol içeriği kontrol deneyinde elde edilenden daha düşük, geraniol, nerol, sitronellol içeriği ise daha yüksektir. Stearopten miktarı % 3-7 arasında değişir. Gül yağı verimi geleneksel yöntemdeki % 0.458-0.841'e göre % 0.0670-0.1130 daha yüksektir (38).

#### 1.7.4. Türk Gülünün Hidrodistilasyonu:

Türkiye'de iki tip distilasyon yapılmaktadır.

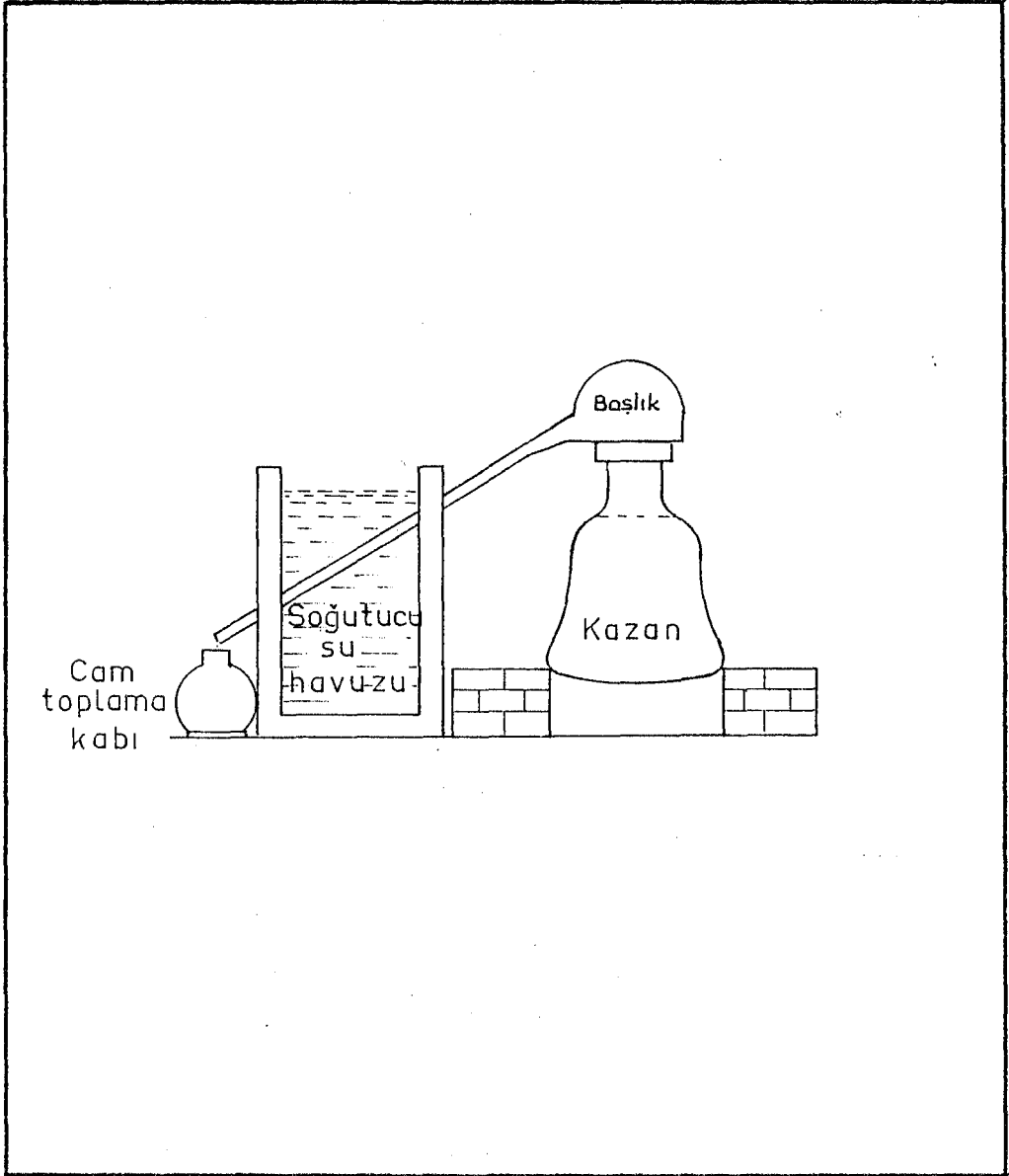
1. Köy distilasyonu
2. Endüstriyel distilasyon

##### 1.7.4.1 Köy Distilasyonları

Önceleri Türk gül çiçeklerinin çoğu üretici köylüler tarafından çıplak ateşte, küçük imbiklerde elde edilmekteydi. Bu imbiklerin 150-800 ml, hatta 1000 ml kapasite de olanları vardır. Fakat çoğunlukla 300 l dirler (6). İmbikler galvanize demirden veya dövme bakırdan yapılmış içi kalaylı kaplardır (6,8).

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





Şekil 1.6 Köy distilasyon ünitesi

açı ile ağaçtan veya çimentodan yapılmış, su ile doldurulmuş, 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. Bağlantıların olduğu yerler yapışkan toprak içerisine batırılan bez bantlar ile iyice kapatılmıştır (Şekil 1.6) (3.6).

Köylü distilasyonlarında gül çiçeklerinin tartılmadan, suyun ölçülmeden ve ısıtma işleminde süre tutulmadan yapıldığının belirtilmesine (8) rağmen başka bir literatürde bu parametrelerin göz önüne alındığı ifade edilmiştir.

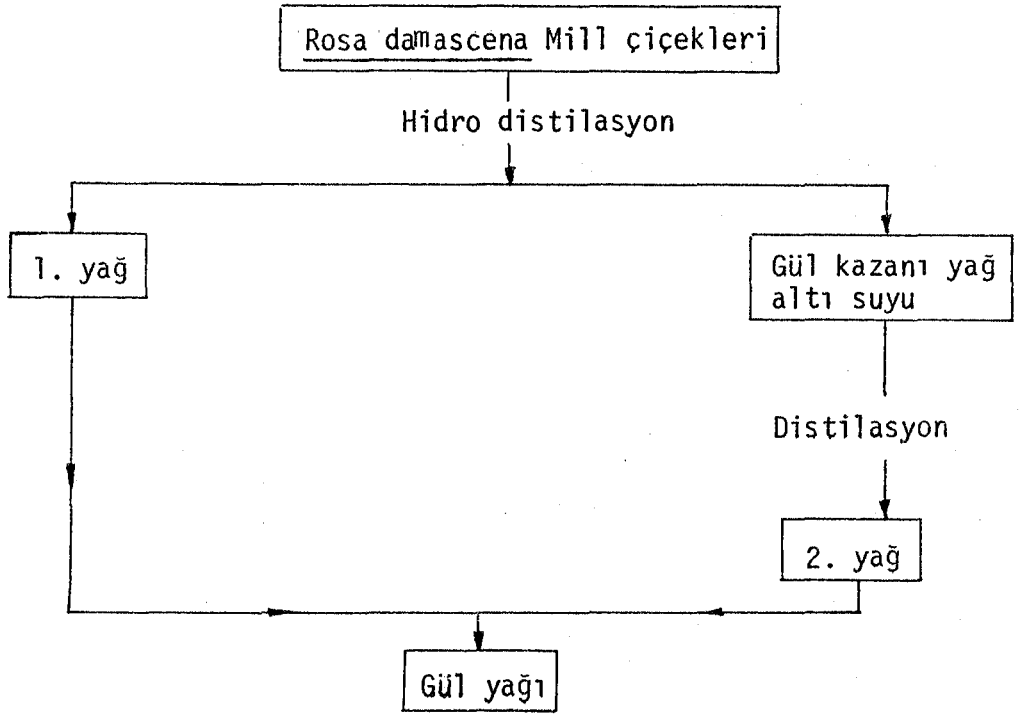
Bu literatüre göre 300 l kapasiteli imbiklere 60 su ve 10 kg çiçek konulur. Distilasyon süresi 1 saattir. 10 l lik cam kap distilasyon süresince dolmaktadır. Bu distilat ana su diye adlandırılır ve üstte toplanan uçucu yağ alınır. 100 kg gül çiçeğinin distilasyonunda 10 cam kap dolunca, bunlardan elde edilen distilat tekrar distile edilir ve 2 cm kap distilat ile doldurulur. Bunun uçucu yağı da dekante edilerek ayrılır, suyu "gül suyu" olarak satılır ki bu gül suyu tedavi edici etkileri nedeni ile çok tutulmaktadır.

Distilasyondan sonra gül posaları boşaltılır ve distile edilen yerin yakınında üst üste yığılarak kışın evlerde yakacak olarak kullanılır (6).

#### 1.7.4.2 Endüstriyel Distilasyon:

Türkiye'de endüstriyel distilasyonların büyük bir kısmında

3000 l'lik bakır veya paslanmaz çelikten yapılmış imbicler kullanılır. Genellikle bir imbiğin kapasitesi 400-500 kg çiçek ve 1500-2000 l sudur. Distilasyondan alınan ilk üründen "direk yağ" adı verilen uçucu yağ elde edilir. Yağ altı suyu başka bir imbiğe alınır ve distilasyon işlemi yapılır. Buradan alınan yağa su yağı veya "endirek yağ" denir. Bu yağ, direk yağ ile karıştırılır. Su buharı distilasyonu ile ortalama olarak 3500-4000 kg gül çiçeğinden 1 kg uçucu yağ elde edilir (6,9,26).



Şekil 1.7 Genel gül yağı üretim şeması

Türkiye'de ki gül yağı üreticileri şunlardır (27).

1. P.Robertet ve Z.Konur Gül Yağı İtiryat Sanayi LTD.ŞTİ.:1960 yılında P.Robertet ve S.Konur Keçiborlu bölgesinde 3000 l kapasiteli 9 imbic, 1200 l kapasiteli 8 ekstraktör, 2500 l kapasiteli 2 ekstrak-

tör ve gül stok deposu bulunan modern bir fabrika kurmuşlardır (6).

2. Gürkan Halı ve Gül Yağı San. A.Ş.: 1966 yılında kurulan gül yağı fabrikasında yakıt olarak fuél oil ve kömür kullanılmakta, distilasyon süresi gülün tazeliğine göre değişmekte ve kazanlara 2.5 saat süreyle 2,5 Atü buhar verilmektedir. Kondenserde, borulardan boşutma suyu, boruların dışından da buhar geçmekte ve kondenserden çıkan suyun sıcaklığı 32<sup>0</sup>C olmaktadır. Fabrikada 850 ton gül çiçeği işlenmektedir (39).

3. Erçetin Gül San. ve Tic. A.Ş.

4. Çiçek ve Nebatad Esansları Fabrikası A.Ş. (Çinef)

5. Başmakçı ve Çevre Köyleri Kalkınma Kooperatifi (Afyon)

6. Gül, Gül Yağı ve Yağlı Tohumlar Tarım Satış Kooperatifi Birliği (Gülbirlik-Isparta): 1954 yılında Isparta'da üretici köylüler tarafından kurulmuş, 1976 yılında başka kooperatiflerin katılması ile birlik olmuştur..

İlk gül yağı fabrikası 1958 yılında İslamköy'de yapılmış, bunu 1976 yılında kurulan Yakaören, Kılıç, Güneykent Gül Yağı Fabrikaları ile Aliköy Konkret Fabrikası izlemiştir.

Gülbirliği bağlı kooperatifler şunlardır: 168 sayılı Merkez, 169 sayılı Eğerdiz, 170 sayılı Keçiborlu, 171 sayılı Uluboğlu, 172 sayılı Senirkent, 173 sayılı Gönən, 174 sayılı İslamköy, 176 sayılı Atabey, 177 sayılı Ağlasun, 220 sayılı Güneykent, 739 sayılı Akyazı, 790 sayılı Aliköy, 863 sayılı Çeltikli, 871 sayılı B.Çobanlar, 876 sayılı Karadilli, 885 sayılı Çifteler, 907 sayılı Senir, 891 sayılı Bucak, 914 sayılı Söke, 951 sayılı Korkuteli Kooperatifleri (1).

Gülbirliğin üretim yönünden sahip olduğu gerekli bilgiler Tablo Tablo 1.2'de verilmektedir (1,4).

Tablo 1.2 Gülbirliğe bağlı fabrikaların imbik sayıları ve kapasiteleri

Gül Fabrikaları	İmbik Sayısı	Kapasitesi
Yakaören Fab. (Isparta Merkez)	16 + 4 (2 Ünite)	140 ton/gün
Kılıç Fab. (Keçiborlu)	8 + 2	79 ton/gün
İslamköy Fab. (Atabey)	10 + 2	80 ton/gün
Güneykent Fab. (Atabey Fab.)	8 + 2 (2 Ünite)	40 ton/gün
Alıköy Gül Kontreti Fab. (Isparta Merkez)	3 + 1	33 ton/gün

Gülbirliğin sahip olduğu Fabrikaların günlük çiçeği işleme kapasitesi 360 ton civarındadır.

Güllerin hasat süresi 30-50 gün olup toplama işlemi saat 4-11 arasında yapılmaktadır. Üretim durumuna göre toplama süresi 6-8 saate kadar çıkmaktadır. Hasattan sonra güller tarladan yaklaşık 1.5-2 saat kadar beklemektedir. Toplanan güller traktör ve kamyonlar ile gül alım merkezlerine getirilir. Güllerin tarladan fabrikaya gelişine kadar geçen süre 1-4 saat arasında değişmektedir. Fabrikaların yoğun olarak çalıştıkları günler içerisinde, fabrika deposu doluysa taşıma aracı diğer bir fabrikaya gönderilebilmekte, bu durumda da güllerin fabrikaya ulaşması 6 saati bulmaktadır. Gül çiçeklerinin tarlada toplanmasından, fabrikada işlenmesine kadar geçen zaman 1-10 saat arasında değişmektedir (15).

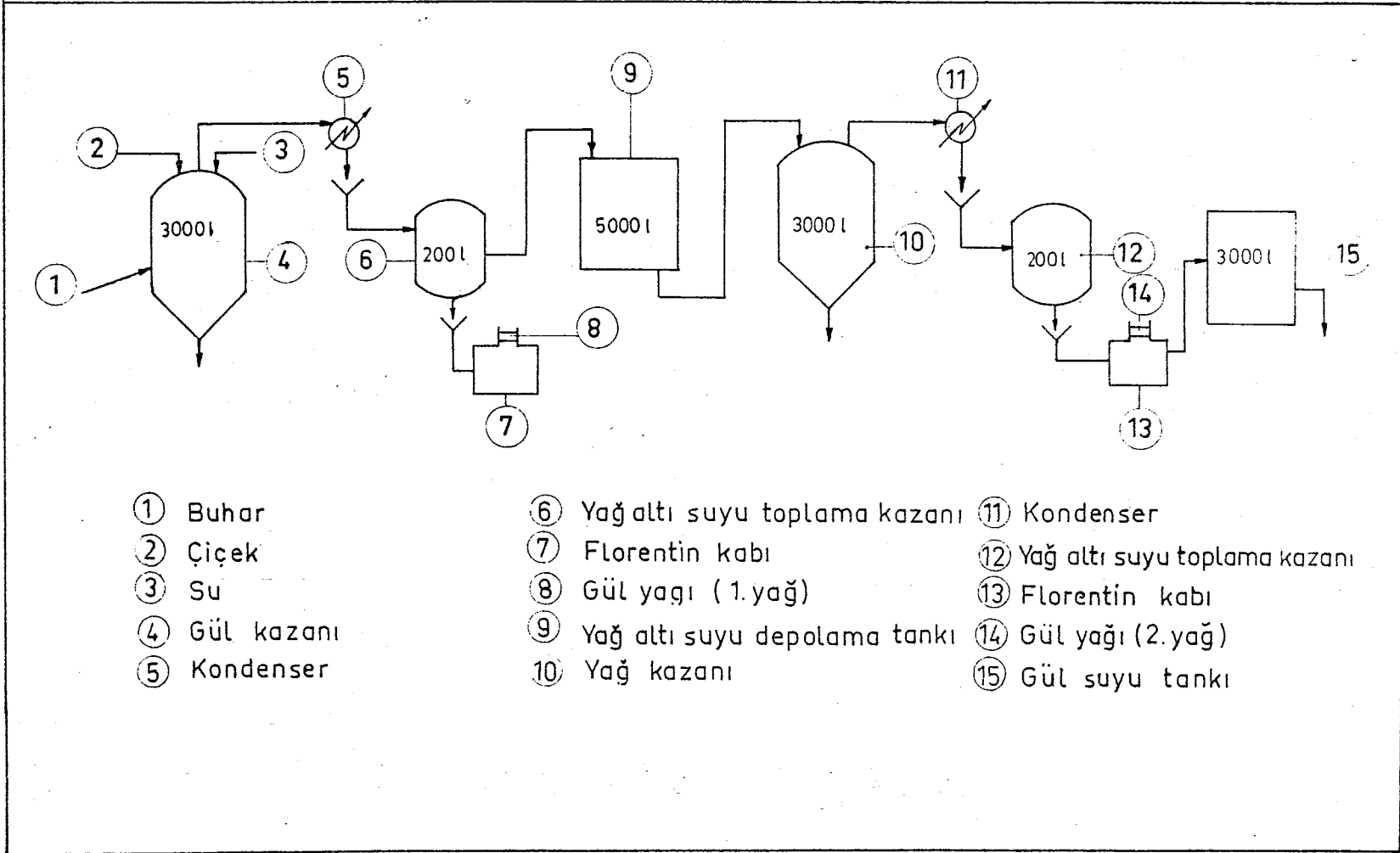
Gülbirliğin Isparta, Afyon ve Burdur'da 70 alım merkezinde destekleme alımı veya serbest alım yapılır. Gül, devlet adına alındığından devlet desteği vardır (15). Alımlarda 1985 yılına kadar alım yeri tartısı esas alınırken, 1985 yılından sonra fabrika tartısı esas alınmıştır (15).

Gülbirlik Yakaören Fabrikası 4 tane SKOÇ tipi buhar kazanına sahiptir. Isıtma alanı  $100 \text{ m}^2$  olan kazanlarda yakıt olarak fuel oil kullanılmaktadır.

İnceleme yapılan, Gülbirlik Yakaören gül fabrikası alt ünitesi kapasiteleri 3000 l olan 8 gül ve 2 yağ kazanına sahiptir (Şekil 1.8). Kazanlara yüklenen, gül çiçeği-su oranı, 1:3 olarak ayarlanmakta yani 500 kg gül çiçeğine 1500 l su konmaktadır. Dolum işlemi kazan içindeki seviye işaretine göre yapılmaktadır (8,15).

Su kaynağı, yakında bulunan bir göldür (15). İşlem sırasında kullanılan su yumuşatılmamaktadır (15).

Yükleme yapıldıktan sonra kazanlara 2-3 atü endirek buhar verilir (15). Kazan içinde buharlaşan su ile sürüklenen yağ kondensere gelir. Kondenser paslanmaz çelikten yapılmış olup, içinde helezon şeklinde borular ve su ceketli bulunmaktadır (15). Kondensere gelen su-yağ karışımı burada yoğunlaşır. Yoğunlaşan suyun ısısı  $25^{\circ}\text{C}$  dir (8) ve florentin kabının bağlı bulunduğu 200 l'lik kazanda toplanır (15). Distilasyon işlemine florentin kabına akan suyun tadında acılık olmayınca ya kadar devam edilir (15). Distilasyon işlemi sonunda florentin kabında biriken yağ alınır. Bu yağa, ham yağ (çiğ yağ) veya 1. kalite yağ da denmektedir (15).



Şekil 1.8 Gül yağı fabrikası akım şeması

Gül kazanında işlem bittikten sonra, önce üst kapak açılır. Kazanda gülün posası tıkanmaya neden olmasın diye kazana biraz su verilir ve sonra alt kapak açılarak posanın kazanı terk etmesi sağlanır. Posa suyla kanallarda sürüklenerek atılır (15).

Kazanlardan elde edilen yağ altı suları 5000 l kapasiteli 2 tankta depolandıktan sonra, sular 3000 l kapasiteli yağ kazanlarına pompalanır. Yağ kazanlarına yüklenen 2500 l yağ altı suyu 1-1.5 saat distilasyon işlemine tabi tutulur. Oluşan buhar kondenserden geçerek florentin kabının bağlı olduğu 200 l kapasiteli kazana gelir ve yağ florentin kabından alınır (15).

Gül kazanı yağ altı sularının işlenmesi sonunda 340-380 g (15) ile 400-600 g (15) arasında değişen miktarlarda yağ elde edilir. Yağ kazanından alınan bu yağa pişmiş yağ veya 2. yağ adı verilir. Yağ kazanından alınan bu kapasiteli 2 tank'ta toplanır, su ile belli oranda karıştırılıp koruyucu madde ilavesinden sonra gül suyu olarak kullanılır. Elde edilen 1. ve 2. yağ normal filtre kağıdından cam şişelere süzülerek paçal yapılır. Paçal yapılan yağlar dolapta muhafaza edilir sonra birlik deposuna gönderilir. Birliğe ait fabrikalardan gelen yağlar birlik deposunda toplanır. İçerdikleri stearopten nedeni ile katılaşan yağlar 20°C ye ısıtılıp, ikinci bir süzme işlemine tabi tutulduktan sonra 2.5 kg'lık standart "Kumkuma" adı verilen içi ve dışı kalaylı kaplarda ticarete sevk edilir (15).

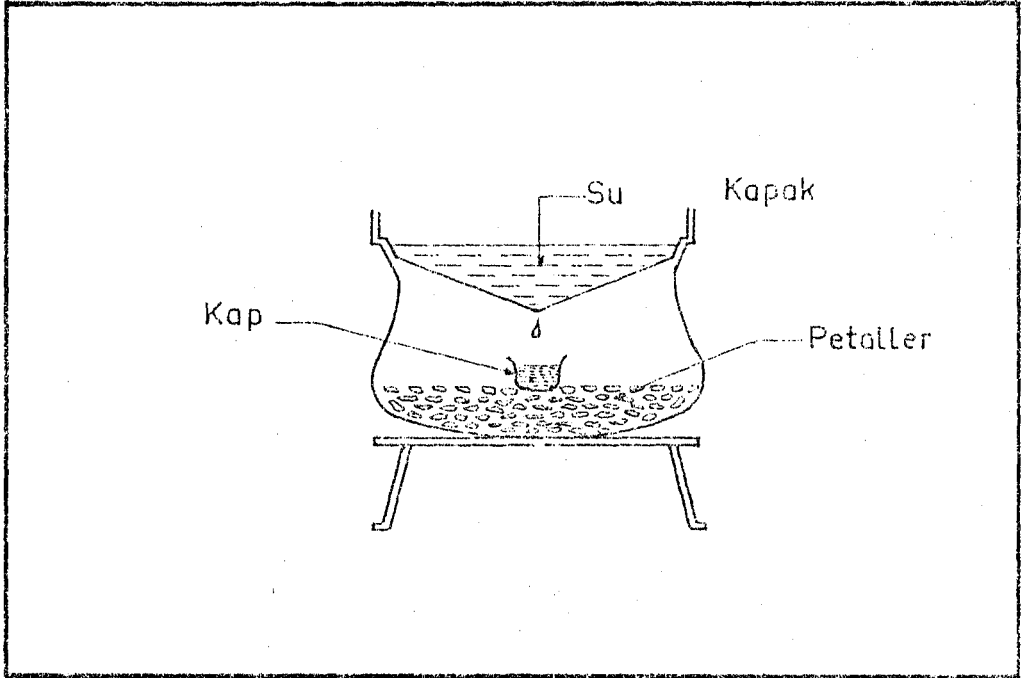
#### 1.7.5 Diğer Üretim Yolları:

Gül yağının çok uçucu olması ve gül petallerinin fazla su içermesi



mesi özelliklerinden faydalanılarak su ilave edilmeden petallerin ısıtılması ile düşük verimde yağ elde edebilmektedir.

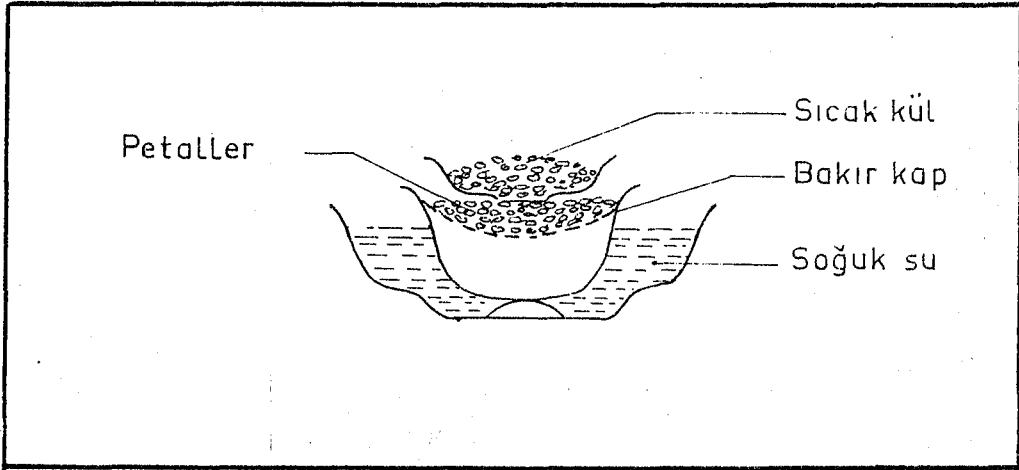
Bratic'e göre eskiden güllün yağı ve suyu Şekil 1.9 da görüldüğü gibi elde edilmekteydi. Geniş bir kabın dibine tabaka halinde petaller veya gül çiçekleri yerleştirilir, bunun ortasına küçük bir kap konur, büyük kabın üzerine "V" şeklinde bir kapak kapatılarak oluşturulan ve "Herzegovin" adı verilen bu apacey sıcak küllün üzerine yerleştirilir. Oluşan buhar soğuk yüzeyle karşılaşıncı yoğunlaşarak küçük kapta toplanmaktadır.



Şekil 1.9 Herzegovin

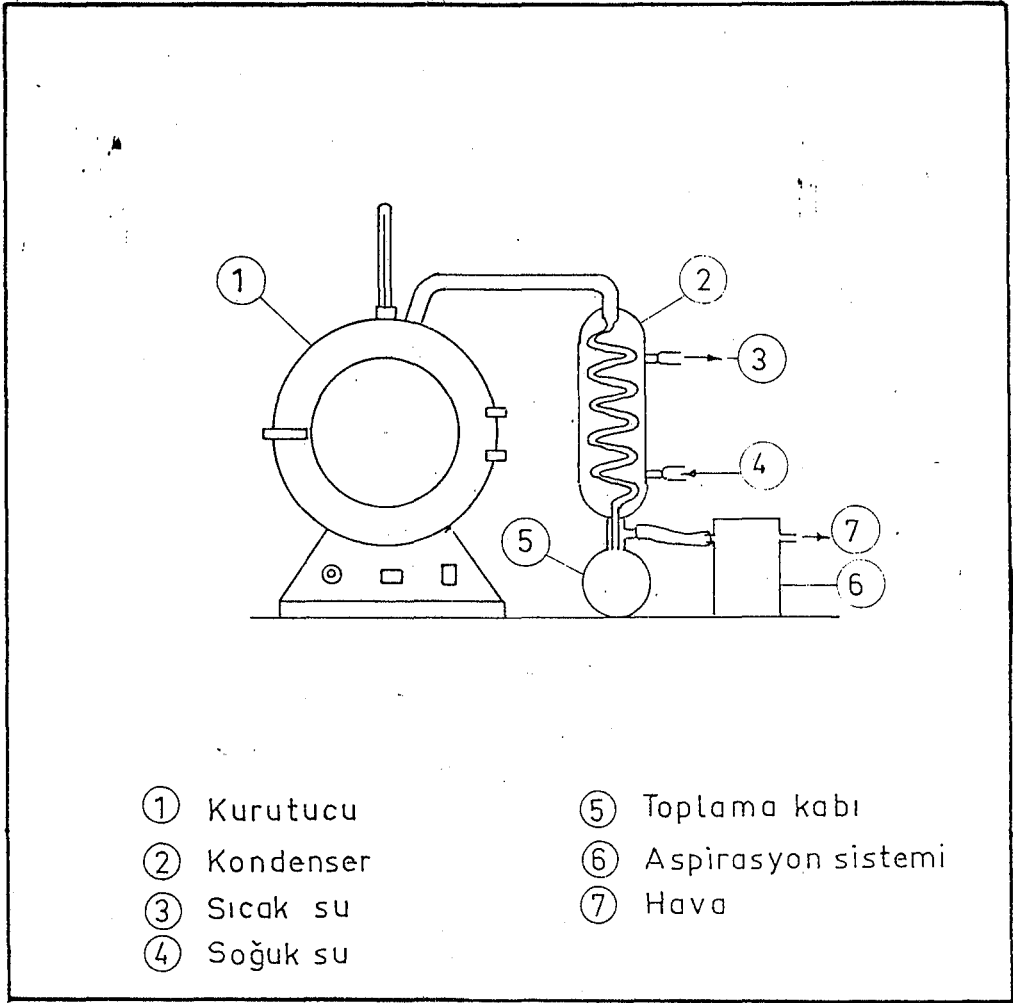
Kapetanoviç'e göre de Şekil 1.10'da olduğu gibi, gül yağı elde edilebilmektedir. Soğuk su içerisine bakır bir kap daldırılır. Bu kabın üzerine ince gözenekli plaka ve bu plakanın üzerine de ince bir tabaka halinde petaller konur. Petallerin üzerine sıcak kül dolu bir tabak oturtulur. Petallerdeki yağ ve su buharlaşarak gözenekli plakadan geçer ve alttaki kaptaki soğuk suya yoğunlaşarak kabın dibinde toplanır, bu yollarla elde edilen gül suları dini törenlerde parfüm veya Konjonktivit'e karşı ilaç olarak kullanılırdı.

Bu iki sistemde de distilasyon  $100^{\circ}\text{C}$ 'nin altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.10 Herzegovin

Kuru distilasyon işlemi, ısı düzenleyicisi olan bir kurutucu, buhar geçişini sağlamak için bir boru, kondenser, toplama kabı ve aspirasyon sisteminden ibaret olan cihaz ile yapılır. Kurutucunun rafları üzerine taze çiçekler konulur ve gül yağı kondense olur (Şekil 1.11) (40).



Şekil 1.11 Kuru distilasyon ünitesi

### 1.8 Gül Yağı Veriminin Arttırılması:

Gül yağı veriminin arttırılması için bazı araştırmalar yapılmış, bu araştırmalara göre en iyi sonuçlar distilasyon sırasında kazana konulan suya % 0.10 - 0.15 oranında Tween 20 ya da: 0.1 oranında Span 20 katılması ile elde edilmiştir. Isparta'da bu yöntemin uygulanmasına yeni yeni başlanılmıştır (14).

Çiçeklerin distilasyonu herhangi bir sebepten ertelenecekse, çiçeklerin % 20 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile uçucu yağ kaybının azaltılmış olacağı (17) 20-25<sup>0</sup>C'de 1-5 gün su içerisinde korunan (41) Rosa damascena petallerinin yağ veriminin % 36 arttığı belirtilmiştir(42).

Rusya'da distilasyon işleminde kullanılacak gül petalleri, petal: çözelti oranı 1:2 olacak şekilde % 20'lik NaCl çözeltisi içersinde saklanmaktadır. Petallerin bu şekilde saklanmasıyla yağ veriminin arttığı tesbit edilmiştir (18).

### 1.9 Distilasyon Sonunun ve Distilasyon Sularındaki Gül Yağı

#### Konsantrasyonunun Tesbiti:

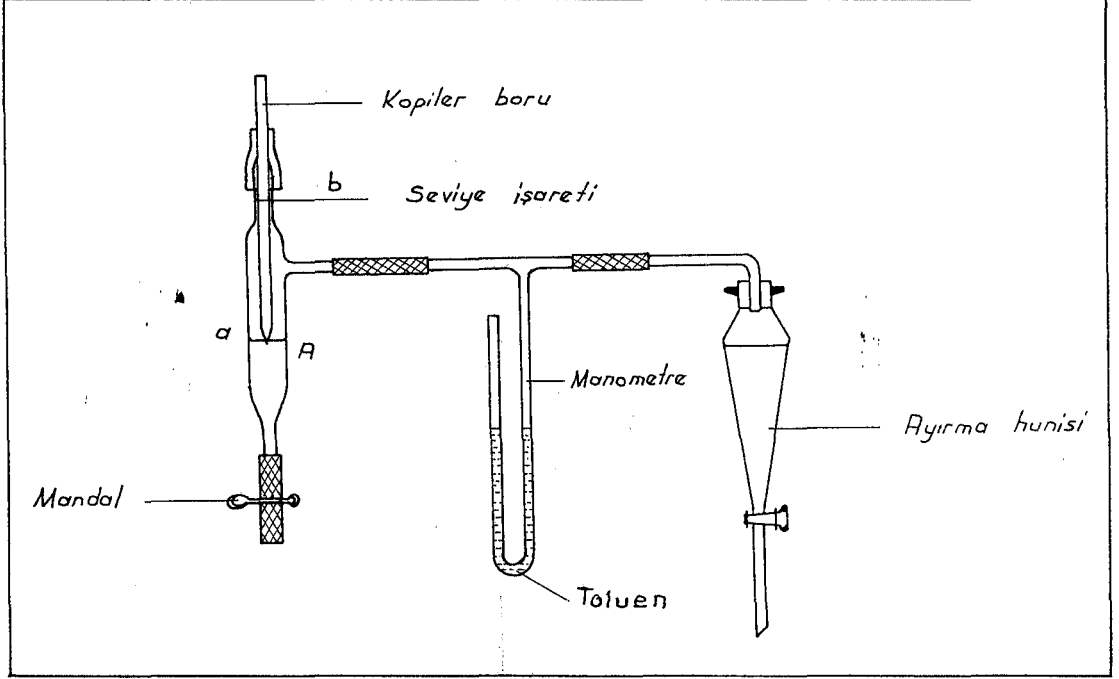
#### 1.9.1 Güncel Yöntem:

Distilasyon işlemine, distilasyon sularında acılık olmayıncaya kadar devam edilmesidir.

#### 1.9.2 Yüzey Gerilimin Ölçülmesi:

Rebinder tarafından geliştirilen yüzey gerilim ölçüm metodu, Varentsev tarafından distilasyon sularında çözülmüş halde bulunan uçucu yağların tesbitinde kullanılmıştır.

Yüzey gerilimin ölçülmesinde kullanılan apareyi Şekil 1.12'de görülmektedir.



Şekil 1.12 Yüzey gerilim ölçüm apareyi

A kabına distilat konur ve a seviyesine göre mandal ile ayarlanır. İyice yıkanmış kuruması için oda ısısında bekletilen ve önceden su seviyesinin 1 mm altına gelecek şekilde yerleştirilip üst noktasından b seviye işaretine kadar olan mesafe üzerinde işaretli olan kapiler boru A kabına yerleştirilir. Kapiler borudaki işaret ile, A kabındaki seviye işareti b'nin çakışması gerekir. Bu işlem kapilerin tayin edilen çözelti içerisinde daima aynı seviyede kalmasını sağlar. Ayırma hunisinin musluğunun açılması ile vakum oluşmakta ve bunun sonucu olarakta kapiler

borunun ucundan hava kabarcıkları çıkmaktadır. 10-20 saniyede bir haya kabarcığı çıkacak şekilde musluk yardımı ile ayarlanır. Oluşan vakum manometrenin iki kolunda bulunan toluen seviyeleri arasındaki farktan hesaplanır. Seviye tesbiti hava kabarcığının kapiler borudan kopma anında yani farkın en büyük olduğu anda manometrenin arkasındaki milimetrik kağıttan okuma yapılarak ölçülür. Birkaç tane okuma yapıp ortalaması alınır. En uygun kapilerler 0.6, 0.7 K sabitine sahip olanlardır.

Yüzey gerilim hesabı: Distile su ile yapılan çalışmada manometredeki seviye farkı okunduktan sonra  $K = \sigma_0 / h_0$  formülü ile K sabiti hesaplanır.

$\sigma_0$ : Distile suyun yüzey gerilimi = 72.8 din/cm

$h_0$ : Manometredeki seviye farkı mm cinsindedir.

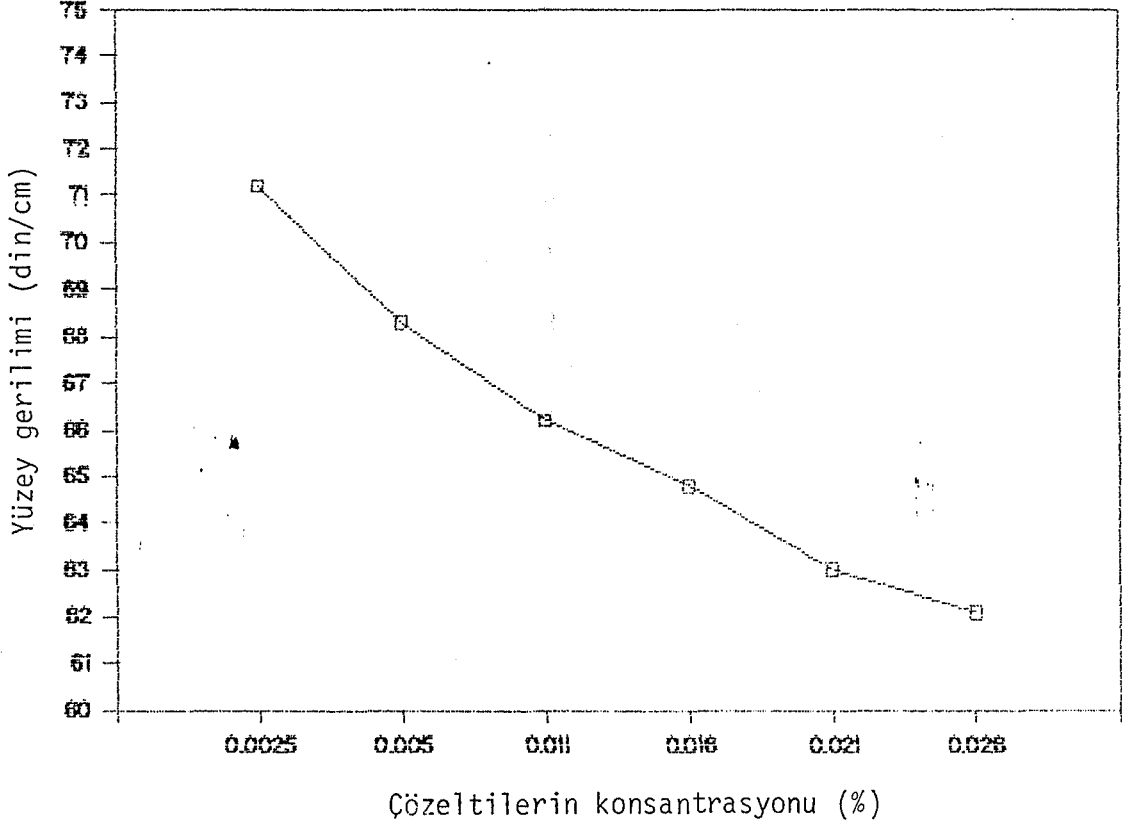
Sonra  $\sigma = K.h$  formülünden distilatın yüzey gerilimi hesaplanır.

$\sigma$ : Tayin edilen çözeltinin yüzey gerilimi, din/cm

K: Kapiler sabiti

h: Manometredeki mm cinsinden seviye farkı.

Gül kazanı yağ altı suyunun kaynatılması ile elde edilen gül yağının verimi % 0.016 - 0.018 bulunmuş ve bu yağdan değişik konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanarak yüzey gerilimi ölçülmüş ve elde edilen veriler grafiğe geçirilmiştir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Sularda yüzey gerilim ile ölçülen yağ konsantrasyon grafiği

Yöntemin doğruluk sınırı % 0.002'dir. Bu eğri kullanılarak konsantrasyonu bilinmeyen çözeltinin yüzey geriliminin ölçülmesi ile içindeki yağ yüzdesi tesbit edilir. Bu yöntem distilasyon sonunun belirlenmesinde de kullanılır (43,44).

1953 yılında Ivanov et al., distilasyon suyunda çözünen yağ miktarlarının Tablo 1.3'de görüldüğü gibi kohobasyon, otomatik kohobasyon ve yüzey gerilimin ölçülmesi ile tesbit edilebileceğini, ilk iki yöntemin 5 saat, üçüncü yöntemin 3 saat'de yapılabileceğini, en iyi kohobasyondan sonra bile kalan suların yağ içerdiğini belirtmişlerdir.

Tablo 1.3 Otomatik kohobasyon ve yüzey gerilim yöntemleri ile yapılan çalışma sonuçları.

Çiçek (g)	Su (g)	Distilasyon		Yüzey gerilim	İlk yağ verimi	Distilat yağı	Yağ miktarı	
		Süre (saat)	Distilat (ml)				ml/300g	ml/300g
300	900	5 (otomatik)		-	-	-	0.208	0.069
300	1200	2.1/2	600	64.2	0.100	0.111	0.211	0.070

Aynı çiçekler üzerinde yapılan bu çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (44).

### 1.9.3 Rozenthaler Reaksiyonu:

Başlangıç çözeltileri:

- 1- Sülfonilik asitin % 18'lik HCl deki doymuş çözeltisi
2. Sodyum nitrit'in % 0.7'lik sulu çözeltisi
3. Sodyum hidroksit'in % 45'lik sulu çözeltisi

Birer mililitrelik 1 ve 2 nolu çözeltilerden oluşan karışıma bir ml distilat ilave edilir, çalkalanır ve 3-4 dakika bekletildikten sonra 1 ml 3 nolu çözeltiden ilave edilir (ortam alkali olmalıdır) ve kaynıncaya kadar ısıtılır. Meydana gelen renk değişikliği takip edilerek kör ile kıyaslanır. Kör, açık sarıdan turuncu-sarıya kadar pembe tonu olmayacak şekilde renklenir.

Bu reaksiyon, distilasyon sularında az miktarda çözülmüş halde bulunan gül yağının tesbitini sağlamaktadır (43).



Rozenthaler reaksiyonu ile distilasyon sularında çözülmüş halde bulunan gül yağı miktarının bulunmasında bir renk skalasına, yani distilasyon sularındaki çözülmüş halde bulunan gül yağı konsantrasyonu ile renklenme arasındaki ilişkiyi gösteren skalaya ihtiyaç duyulmuştur. Rozenthaler reaksiyonu sonucu elde edilen renklenme zamanla solmaktadır. Bu nedenle sabit bir skala elde etmek amacıyla sekiz standart çözelti hazırlanmıştır (43).

Standart çözeltiler, % 0.2'lik Potasyum bikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) ile % 0.01'lik Potasyum permanganat ( $KMnO_4$ )'in distile sudaki çözeltilerinin karıştırılması ile elde edilmiştir. Çözeltilerin karıştırılma oranı Tablo 1.4'de görülmektedir.

Tablo 1.4 Gül suları içerisindeki yağ miktarının tayininde kullanılan standart çözeltiler ve renk numaraları.

Çözeltiler	Belirli renge karşılık gelen numaralar (numune numaraları)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
% 0.2'lik $K_2Cr_2O_7$ (ml)	1	1	1	1	1	1	1	1
% 0.01'lik $KMnO_4$ (ml)	1.1	1.3	1.5	2	2	2.2	2.7	2.7
Distile su (ml)	10	9	8	5	5	4.5	4	2

Numune numaralarının karşılık geldiği renkler, çözülmüş gül yağının belirli bir konsantrasyonuna karşılık gelmektedir. Distile sularındaki gül yağı %'lerinin karşılık geldiği Rozenthaler renklenme skalaları Tablo 1.5'de görülmektedir.

Tablo 1.5 Rozenthaler renk skalaları ve karşı geldikleri konsantrasyonlar.

Distile Sulardaki gül yağı %	Rozenthaler renklenme skalasındaki karşılıkları
0.012	8
0.006	6-7
0.004	4
0.002	3

Laboratuvar düzeyinde yapılmış olan çalışmada, gül çiçeği: distilat oranı 1:1 olduktan sonraki fraksiyonların içerdiği yağ miktarları % 0.002'nin altına düştüğü zaman Rozenthaler reaksiyonunun negatif sonuç verdiği tesbit edilmiş (43), gül yağı üretiminde distilasyon işlemine Rozanthaler reaksiyonu ile son verildiğinde distilasyon suyundaki yağ konsantrasyonunun % 0.004 olduğu belirtilmiştir (45).

Rozenthaler reaksiyonu ile tesbit edilen sonla elde edilen gül yağı veriminin güncel yöntemle tesbit edilen sona göre elde edilen yağ veriminden % 18.4 daha fazla olduğu ifade edilmiştir (43).

Her iki yöntemle distilasyona son verilerek elde edilen gül yağlarının analitik parametreleri Tablo 1.6'da görülmektedir.

Tablo 1.6 Distilasyon sonunun Rozenthaler ve güncel yöntemlerle tayininden sonra, elde edilen gül yağlarının analitik parametreleri.

Analitik parametreler	Güncel son	Rozenthaler sonu
$d_{15}^{30}$	0.8280	0.8363
$[\alpha]$	-3.13 <sup>0</sup>	-2.40 <sup>0</sup>
$[n]$	1.4519	1.4516
Donma noktası	24.6 <sup>0</sup>	24.0 <sup>0</sup>
Asit sayısı	2.26	3.59
Ester sayısı	8.75	8.75
Ester sayısı (Asetilasyondan sonraki)	165.1	172.8
Ester yüzdesi (C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> olarak) %	3.06	3.06
Serbest alkoller %	48.72	51.36
Bağlı alkoller %	2.78	2.78
Toplam alkoller %	51.50	51.14

Buna göre yoğunluk, optik çevirme, serbest alkol içeriği ve asit sayısında değişiklik görüldüğü ve bu verilere göre yağın kalitesinde büyük bir değişiklik olmadığı sonucuna varılmıştır (43).

### 1.10 Gül Yağının Kimyasal Yapısı:

Gül çiçeği, uçucu yağ, antosiyanlar (örneğin: pelargonin, peonun, peonidin-3-glikozit), flavonlar (örneğin: kemferol, kersetin, mirisetin), tanen, gallik asit, şeker ve mum içerir (3,46,47).

Gül çiçeğinden elde edilen esas ürün gül yağıdır. Gül yağının bileşiminde bulunan maddeler aşağıda verilmektedir:

Alkoller: Etanol,  $\beta$ ,  $\gamma$ -hekzenol, n-hekzanol, n-oktanol, linalol, n-nonanol, feniletıl alkol, terpinen-4-ol, sitronellol, nerol, geraniol, farnesol, n-heptanol.

Monoterpenler:  $\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, mirsen, limonen.

Aldehitler: Benzaldehit, sinnamaldehit, nonanal, dekanal, geranial, neral, pentanal, heptenal, oktanal.

Ketonlar : Karvon, menton,  $\beta$ -damaskenon,  $\beta$ -damaskon,  $\beta$ -ionon, 6-metil-5-heptenon.

Fenoller: Öjenol, metil öjenol.

Oksitler: Rose oksit.

Esterler: Sitronellil asetat, neril asetat, geranil asetat, hekzil asetat.

Ayrıca asetik asit ve hidrokarbonlar.

Gül süyunda ise ana madde olarak feniletıl alkol bulunur.

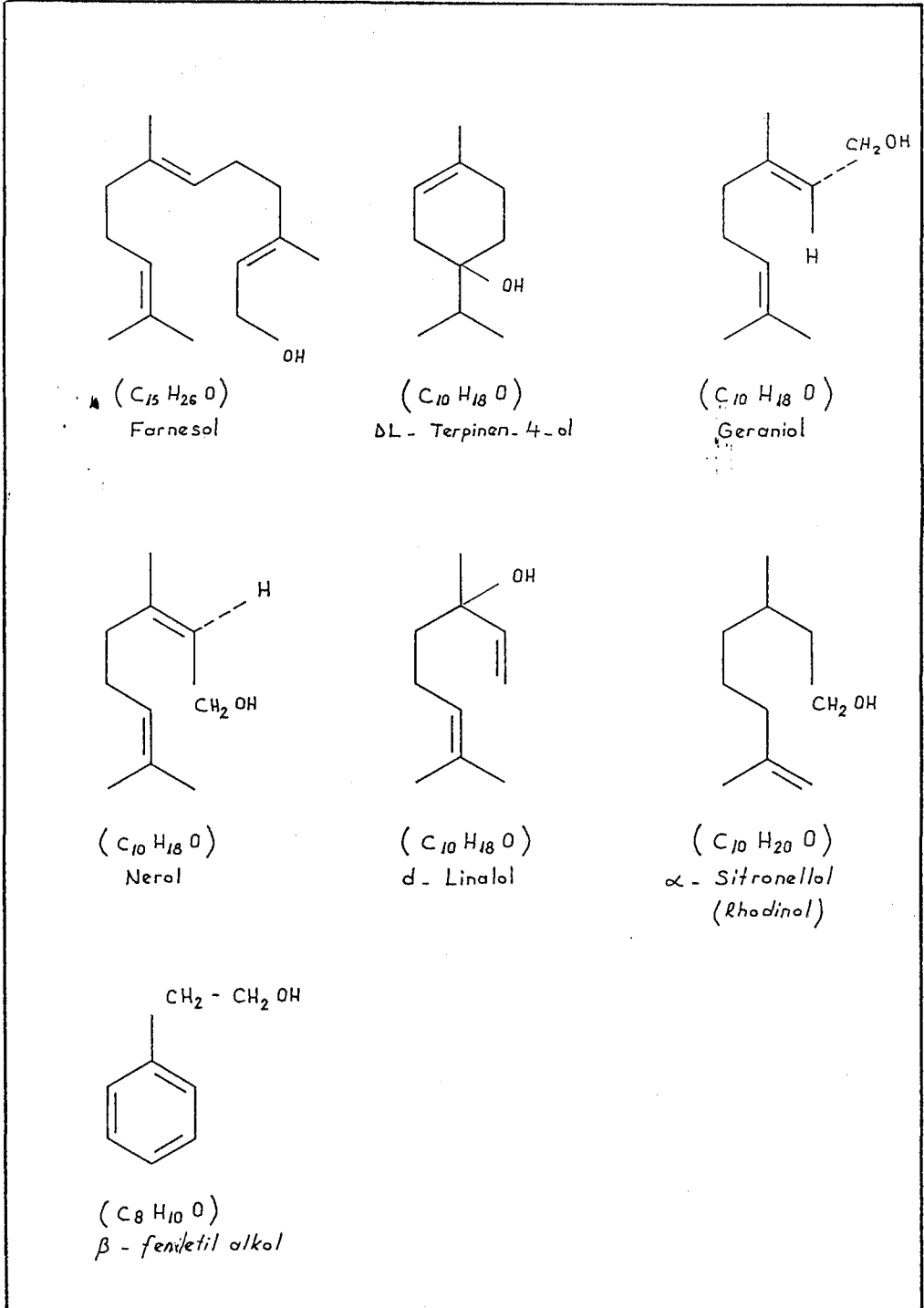
Yapılan analizlere göre Bulgar, Türk ve Türk köylü gül yağlarının içerdiği bileşik ve yüzdeleri Tablo 1.7'de ve bileşiklerin formülleri Şekil 1.14 - 1.20'de görülmektedir (6,7,48,49).

Tablo 1.7 Bulgar, Türk ve Türk Köylü gül yağının içerdiği bileşikler ve yüzdeleri

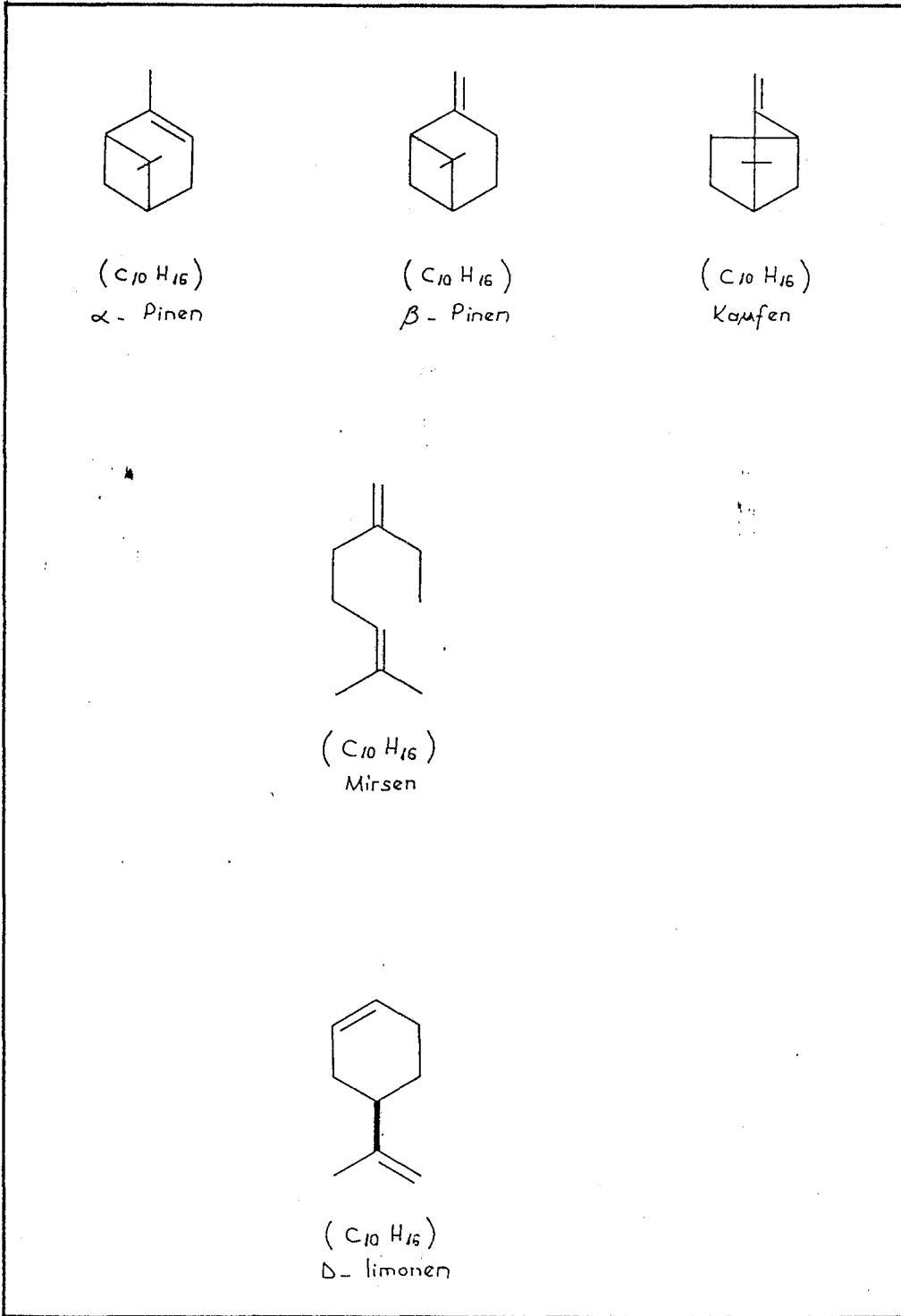
Bileşikler	Bulgar Gül yağı (%)	Türk Gül yağı (%)	Türk köylü Gül yağı (%)
Etanol	1.43	5.14	-
Pentanal	0.07	0.05	-
$\beta,\gamma$ -hekzanol	0.26	0.16	0.08
$\alpha$ -pinen	0.73	0.50	0.04
Kamfen - heptenal	0.14	0.07	0.01
$\beta$ -pinen	0.03	0.02	0.03
Mirsen hekzanol	0.50	0.30	-
n-heptanol	0.02	0.00	-
Hekzil asetat	0.01	0.01	-
Metil heptanon	0.04	0.02	0.02
Oktanal	0.05	0.02	0.02
Benzaldehit	0.10	0.03	0.01
n-oktanol	0.07	0.01	0.02
Linalol	2.18	4.54	0.95
Cis-rose oksit + nonanal	0.43	0.38	0.10
trans-rose oksit	0.17	0.18	0.07
n-nonanol	0.09	0.07	0.03
Feniletıl alkol + dekanal	1.45	1.88	2.58
Terpinen-1-ol-4	0.90	0.09	0.24

Tablo 1.7 devamı

Bileşikler	Bulgar Gül yağı (%)	Türk Gül yağı (%)	Türk köylü Gül yağı (%)
Sitronellool	33.40	45.04	28.20
Nerol	5.90	3.60	6.62
Geraniol+ neral	18.47	11.87	26.33
Geraniol+ karvon	0.72	0.57	0.87
Sitronellil asetat	0.53	0.72	0.51
Neril asetat	0.06	0.04	0.09
Sinamik aldehit+ p.C <sub>15</sub>	0.21	0.30	0.50
Geraniol asetat	1.60	1.23	1.10
Öjenol+ trans-β- damaskenon	1.20	1.19	1.01
Metil öjenol + p.C <sub>16</sub>	2.37	3.26	1.42
p.C <sub>17</sub> +ol.C <sub>17</sub>	1.90	1.80	2.44
p.C <sub>18</sub> +ol.C <sub>18</sub>	0.30	0.25	0.67
Trans-trans - farnesol	0.87	0.36	1.61
p.C <sub>19</sub> +ol.C <sub>19</sub>	14.51	13.06	16.17
p.C <sub>20</sub> +ol.C <sub>20</sub>	1.07	0.85	0.86
p.C <sub>21</sub> +ol.C <sub>21</sub>	4.28	3.30	3.87
p.C <sub>22</sub>	0.10	0.13	0.46
p.C <sub>23</sub>	0.90	0.60	0.49
p.C <sub>24</sub>	0.04	0.03	-
p.C <sub>25</sub>	0.07	0.03	0.02
Bilinmeyenler	2.83	2.30	2.56
	100.00	100.00	100.00

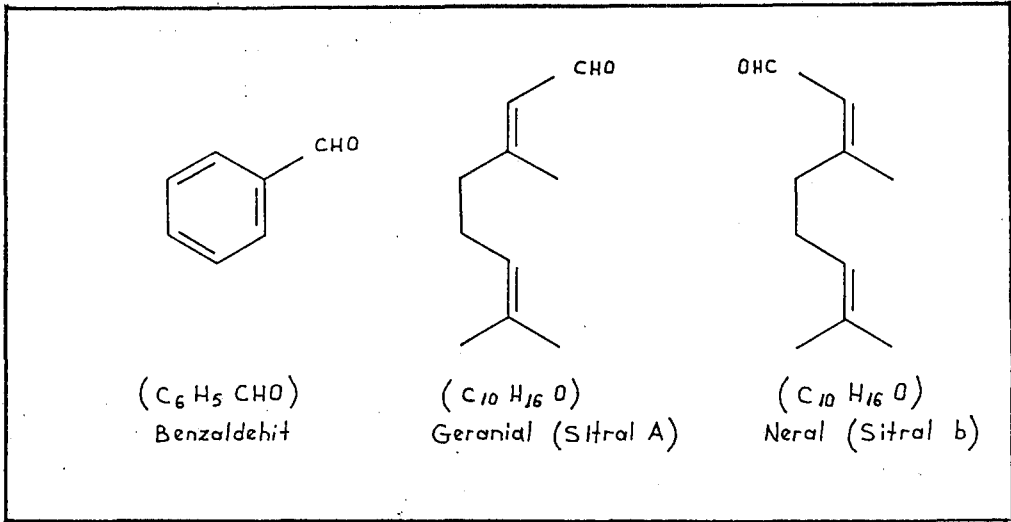


Şekil 1.14 Gül yağında bulunan bazı alkoller

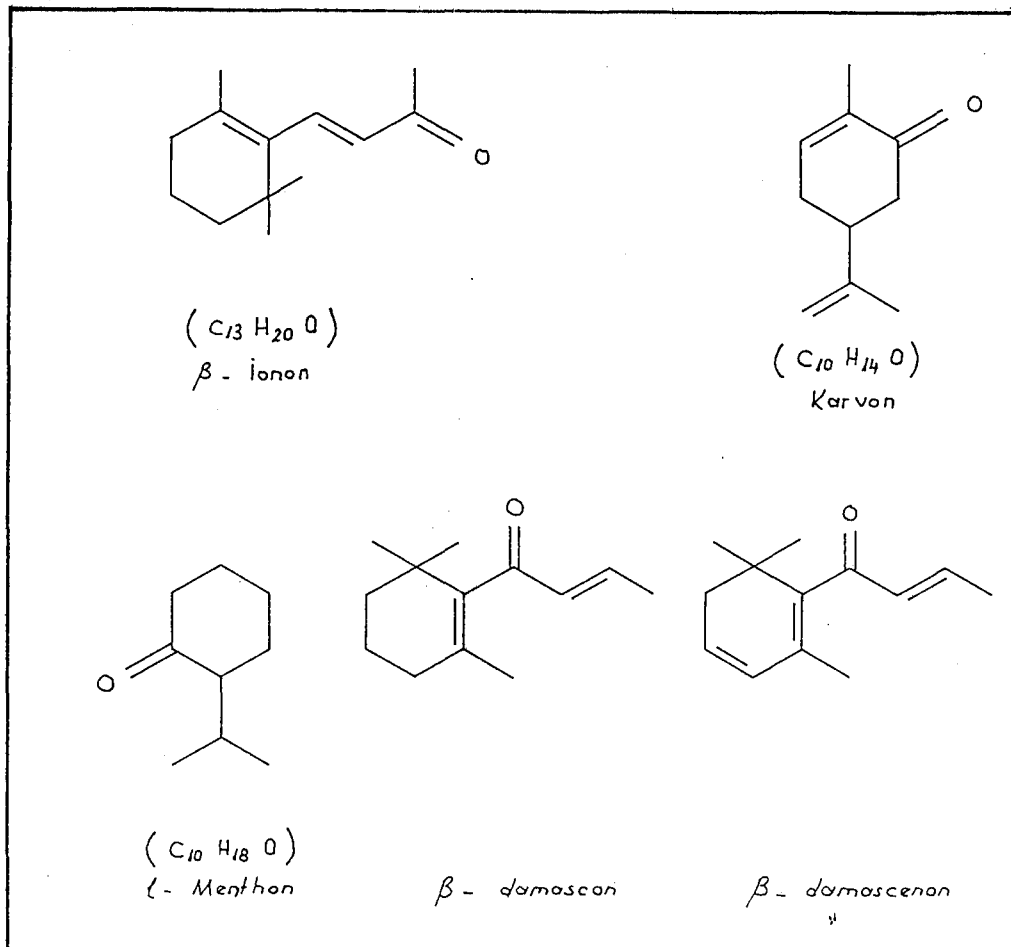


Şekil 1.15 Gül yağında bulunan bazı monoterpenler

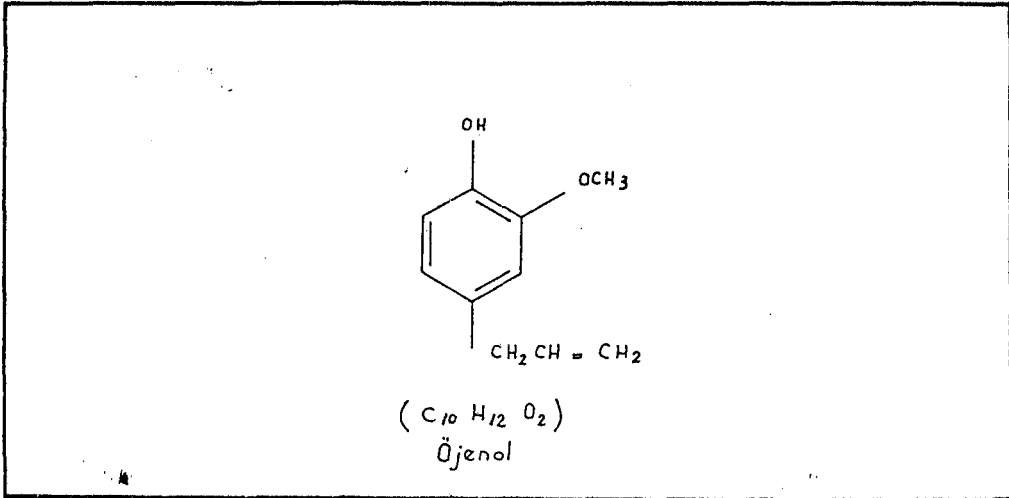




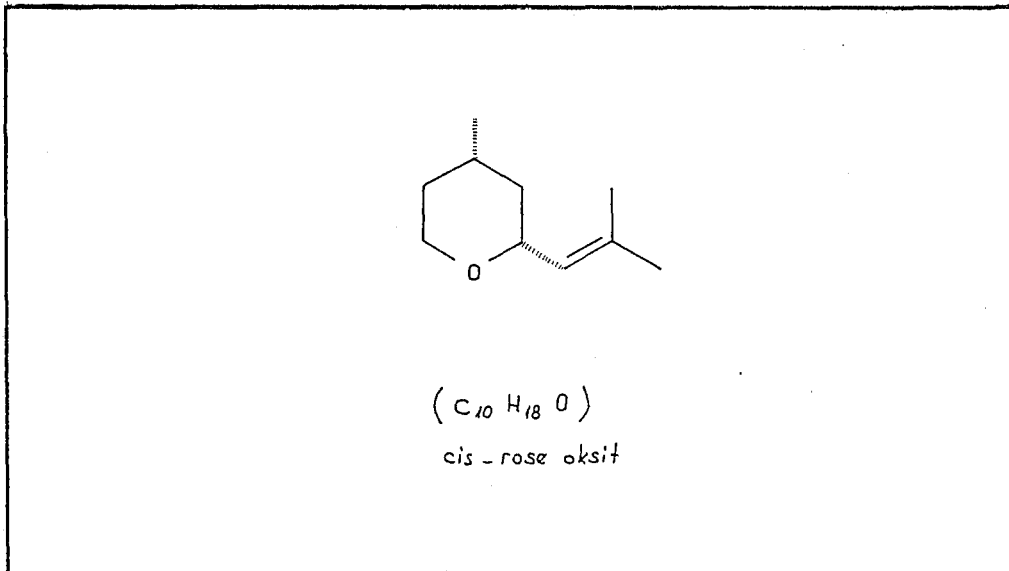
Şekil 1.16 Gül yağında bulunan bazı aldehitler



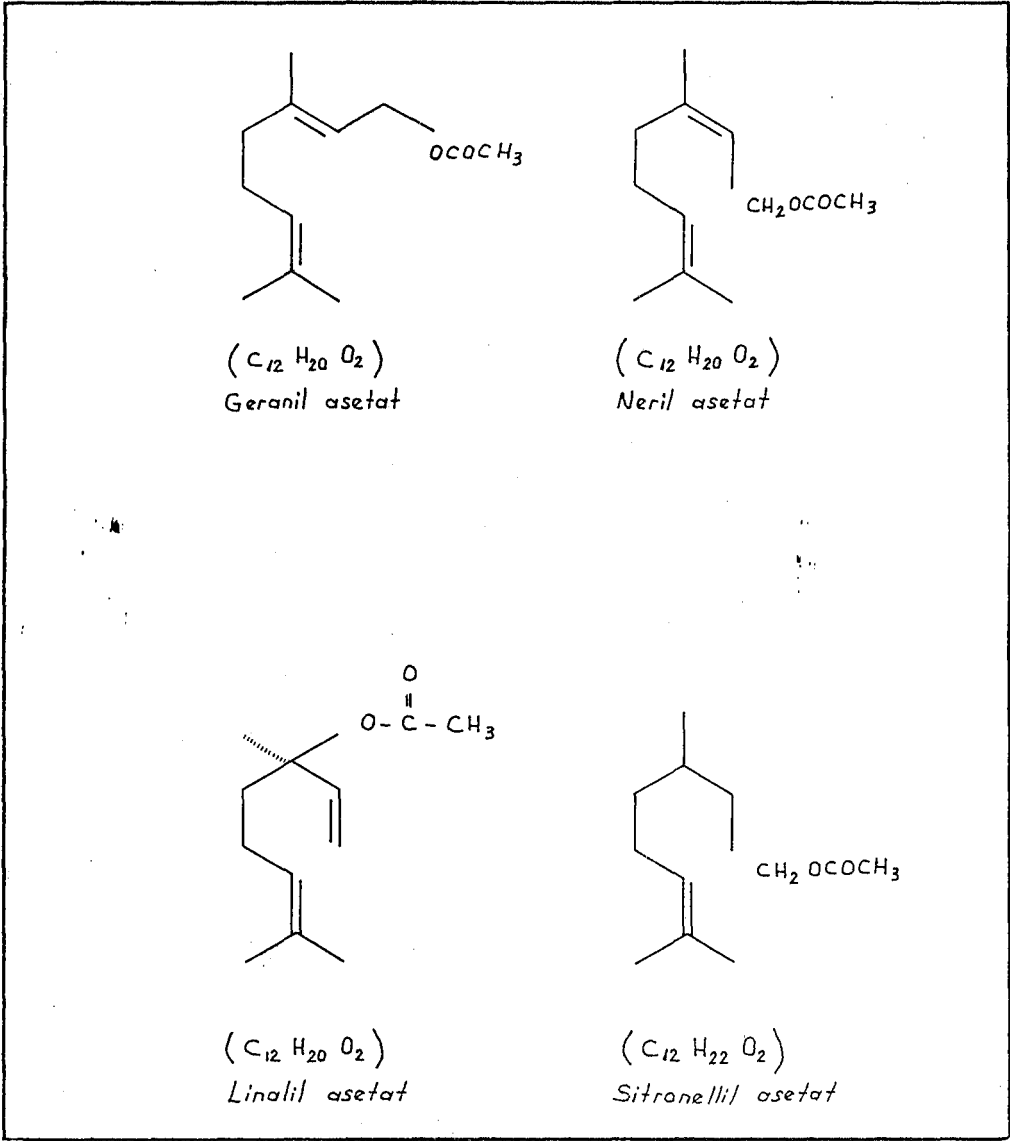
Şekil 1.17 Gül yağında bulunan bazı ketonlar



Şekil 1.18 Gül yağında bulunan fenollerden öjenol



Şekil 1.19 Gül yağında bulunan rose oksit



Şekil 1.20 Gül yağında bulunan bazı esterler

Çeşitli gül yağlarının fiziko-kimyasal özellikleri Tablo 1.8'de gösterilmektedir (6,17,30,31,50).

Tablo 1.8 Ticari, Bulgar, Türk ve Hindistan gül yağlarının fiziko-kimyasal özellikleri

Fiziko-kimyasal özellikleri	Ticari Gül Yağı	Bulgar Gül Yağı	Türk Gül Yağı	Hindistan Gül Yağı
Renk	-	Sarı-yeşilimsi sarı	Yeşilimsi sarı	-
$n_D^{30}$	(30°)0.849-0.865	(30°/25°)0.848-0.861	(30°)0.8480-0.8695	(30°)0.917
$[\alpha]_D$	-1° - -5°	-2°20' - -4°8'	(25°)-2°4' - -3°25'	(25°) - 1°6'
$[n]_D^{25}$	1.452 - 1.466	1.4530-1.4640	Buhar 1.4570-1.4687 Direkt ateş 1.46-1.4687	1.4710
Donma noktası(°C)	-	16.5°-23°	16.25-22.5	-
Erime noktası(°C)	15°-24°	-	-	-
Asit sayısı	1.5-3.8	0.92-3.75	0.39-1.88	31.22
Ester sayısı	3.7-17.5	7.2-17.2	-	-
Sabunlaşma sayısı	-	8.0-21.0	-	-
Toplam alkoller % (geraniol olarak)	63.84	65.8-78.2	-	66.0
Bağlı alkoller % (geraniol olarak)	-	2-4.7	-	-

Tablo 1.8 devamı

Fiziko-kimyasal özellikler	Ticari Gül Yağı	Bulgar Gül Yağı	Türk Gül Yağı	Hindistan Gül Yağı
Serbest alkoller % (geraniol olarak)	-	62.9-75.5	-	-
Sitronelöl %	24-64	-	-	-
Nerol %	0-10	-	-	-
Feniletıl alkol %	0-1	-	-	-
Geraniol esterleri %	0-3.5	-	-	-
Öjenol %	0-1	-	-	-
Sitearopten %	7-25	-	15.56-28.39	-
Linalol, Farnesol Sital, Nonanal	Eser	-	-	-

### 1.11 Katıştırma:

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

Katıştırma için kullanılan diğer esanslar:

Geranium esansı: *Pelargonium* türlerinden (Geraniaceae) özellikle *P.odoratissimum* L. ve *P.roseum* Willd. yapraklarından su buharı distilasyonu ile elde edilen uçucu yağdır. Geraniol, sitronellool ve az miktarda feniletıl alkol taşımaktadır. "Geranium rozağ esansı" adı altında gül yağı yerine kullanılmaktadır. *Pelargonium*'lar Akdeniz bölgesi bitkileridir. Fransa, İspanya, Cezayir'de kültürü yapılmaktadır. Türkiye'de de bu amaçla kültürüne başlanmıştır (14,26,51).

Palmarosa esansı: *Cymbopogon martini* Stapf ve *C.schoenanthus* Spreng. (Gramineae) türlerinin toprak üstü kısımlarından su buharı distilasyonuyla elde edilen uçucu yağdır, % 75-95'i geranioldür (5,14,22,26).

Gül yağı, geraniol ve geraniol-sitronellool karışımı ile de karıştırılır. Bu maddeler genelde yağın fiziksel sabitlerini değiştirmezler. Katıştırılacakları yağın değerlerine sahip özgül ağırlıkta ve kırılma indisinde hazırlanabilirler. Bu durumda tesbit edilmeleri çok zordur (16).

### 1.12 Doku Kültürü Çalışmaları:

*R.damascena* tomurcuklarından standart ortam üzerinde doku kültürü yapılması denenmiş, kesinlikle uçucu yağ üretilmemiştir. Ancak uygun ışık ve sıcaklık değişimleri yapıldıktan sonra küçük oranda feniletıl alkol gözlenmiştir (52).

R.damascena gövdesinden alınan doku monoterpen birikimi yapmamış ancak kültürlerin hücreden serbest ekstraktları izopentenil profosfatı geraniol ve nerole dönüştürmüştür (53).

### 1.13 Gül Yağının Kullanımı:

Doğal parfüm ham maddeleri içinde önemli yeri gül yağı ve türevleri almaktadır. Gül yağı ve türevlerinin kokularının yayılma güçleri çok fazladır. Bu yüzden bir çok parfümün ana maddesini oluştururlar ve diğer koku verici maddeler ile kolaylıkla karışırlar (22,27,28,46).

Gül yağı koku verici ve fiksator olarak kozmetoloji ve parfümeride kullanım alanı bulmaktadır (3,14,26,54-56).

Likör, şekerlik, sakız, jelatin ve pudinglerde (max.kull.mik. % 0.002), diş macunlarında, sabun ve deterjanlarda koku verici, meyva esanslarında katkı maddesi olarak, ayrıca tütüne koku ve lezzet kazandırmak amacıyla kullanılmaktadır (27,29,56,57).

Antiseptik etkisinden dolayı pomat ve tentürlerin terkbine girmektedir (3,26,46,54)

Gül yağının besinler ile kedilere verilmesinde koloretik etki, Bulgar gül yağının ise laboratuvar hayvanlarına intraperitoneal ve intravenöz uygulamasında, idrarda kortikosteroidleri ve serum seruloplazmini azalttığı gözlenmiştir. Fas, Türk ve Bulgar gül yağları insan derisi üzerine uygulandığında fototoksik, iritatan, allerjik olmadığı, ancak seyreltilmemiş halde tavşan derisine uygulandığında iritatan olduğu bilinmektedir. Absolü gül yağının yirmibeş kişiden birinde iritatan etki gösterdiği saptanmıştır (57).

Kobaylarda belirli bir allerjik temas dermatitine yol açan absölü gül yağından allerjik maddelerin uzaklaştırılması ve hipoolarjik absölü gül yağı eldesi için aşğıdaki yol izlenmiştir:

Absölü gül yağından distilasyon, moleküler distilasyon ve kolon kromatografisi işlemleri sonucu elde edilen hipoolerjik absölü gül yağının allerjik etki oluşturma gücü, absölü gül yağı ile karşılaştırıldığında, belirgin ölçüde düştüğü gözlenmiştir (58).

Ayrıca gül suyu ve gül petalleri de kullanım alanları bulmaktadır. Türkiye ve Bulgaristan'da halk arasında gül suyu, antiseptik etkisinden dolayı diş ağrılarında, gözdeki iltihaplanmalarda, ekzema ve ürtiker tedavisinde, bağırsak bozukluklarında laksatif olarak kullanılmaktadır (3,6,20,22,26,46).

Hafif astrenjan etkisi olduğundan gül suyu, el-yüz sularının ve göz banyolarının hazırlanmasında kullanılmaktadır (1,14).

Gül suyu, parfümeri sanayiinde gül kremi ve traş losyonu üretiminde, şekerlemelerde, şuruplarda, alkolsüz içeceklerde ve tentürlerde, ayrıca alkolsüz oluşu nedeni ile dini törenlerde kullanılmaktadır(1, 20,59).

Feniletıl alkolden, antibakteriyel etkisinden dolayı, göz hastalıklarının tedavisinde yararlanılmaktadır (26).

Distilasyondan arta kalan gül petallerinin kurutulup, öğütüldükten sonra buhur ve tütsü olarak kullanılabileceğı belirtilmektedir (20).

Hindistan'da da kurutulmuş gül petallerinden "Pankhuri" adıyla bilinen soğuk yaz içecekleri hazırlanmaktadır. Petallerin şeker ile ka-



rıstırılması ve güneşte muhafaza edilmesiyle elde edilen "Gulkand" iyi bir tonik ve laksatiftir (17,20,60).

Gül çiçeklerinin ılık susam yağı ile maserasyonu sonucu elde edilen "Gül-roghan" olarak bilinen preparattan saç yağı olarak yararlanılmaktadır (20).

Ayrıca gül çiçekleri, kalp çarpıntılarında ve ateşli hastalıklarda serinletici olarak kullanılmaktadır (17).

#### 1.14 Gül Yağının Ticareti:

Türkiye, gül yağı üretiminde dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir. Isparta yöresinde yetişen R.damascena Mill. çiçeklerinden elde edilen gül yağı dünya piyasalarında "Türk gül yağı" olarak bilinir.

Türkiye Odalar Birliği kayıtlarına göre Türkiye'nin gül yağı kapasitesi 9433 kg gül konkriti kapasitesi ise 4380 kg dir. Literatürde belirtildiğine göre firma yetkilileri belirtilen kapasitelerin çok fazla olduğunu, Türkiye'nin gül yağı kapasitesinin 2-2.5 ton, gül konkriti kapasitesinin ise 3-3.5 ton olabileceğini belirtmişlerdir (27).

Gül yağı üretiminde en önemli maliyet unsuru, yaklaşık % 95 pay ile gül çiçeği fiyatlarıdır (1). Gülün yıllara kg maliyeti Tablo 1.9'da ve gül bahçesi tesis maliyeti Tablo 1.10'da görülmektedir.

1 kg gül yağı elde etmek için yaklaşık 3.5-4 ton gül çiçeği, 1 kg gül konkriti elde etmek için de yaklaşık 300-400 kg gül çiçeği kullanılır (27).

Tablo 1.9 Gülün yıllara göre kg maliyeti

Yıl	Dekara Yapılan Masraflar (TL)	Dekarda Elde Edilen Ürün (g)	Kg Maliyeti (TL/Kg)
1982	20.802	386.5	53.80
1983	25.306	373	67.77
1984	44.767	404	115.89
1985	92.324	436.2	211.60
1986	214.830	416	516.12

Tablo 1.10 1986 yılı için, dekar gül bahçesi tesis maliyeti

Yapılacak İşlem	Tesis Masrafı (TL)	1. Yıl Bakım (TL)	2. Yıl Bakım (TL)
Krizma	10.000	-	-
Derin sürüm	5.000	-	-
Normal sürüm	3.000	-	-
Fidan yeri işaretleme	3.000	-	-
Çukur açma (4 kişi)	10.000	-	-
Gül çelik bedeli	160.000	-	-
Gübre bedeli (çiftçilik)	20.000	-	-
Kimyevi gübre	-	3.700	5.000
Gübre işçiliği	2.500	1.000	1.200
Dikim (4 kişi)	10.000	-	-
Toprak işleme	-	12.000	15.000
Zirai mücadele	3.000	5.000	7.5000
Budama	-	-	2.500
<b>TOPLAM</b>	<b>225.500</b>	<b>21.700</b>	<b>31.200</b>

1964 yılına kadar üretilen toplam uçucu yağ miktarının % 45'i fabrikalarda, % 55'i köylü distilasyon ünitelerinden elde edilmiş, bundan 10 yıl sonra yani 1974 yılında bu iki ünite arasında ki oran fabrikalar yönünde artmış, çünkü köylü distilasyon üniteleri üretimin ancak % 15'ini gerçekleştirebilmiştir. (6,8).

1977 yılında 3500-400 kg (46), 1984 ve 1985 yıllarında 4000 kg (15), 1986 yılında 3300 kg (15), 1987 yılında 3493 kg ve 1988 yılında da 3338 gül çiçeğinden 1 kg gül yağı elde edilmiştir. (15).

Gülbirlik'te 1987 yılında 1.299.578 kg gül yağı, 300-366 kg konkret ve 140 ton gül suyu elde edilirken, özel ve köylerde 700-750 kg gül yağı elde edilmiştir (15).

Gülbirlik 1987 yılında 4500 ton gül çiçeği almış, bunun 280 tonunu konkret, 4220 tonunu da gül yağı elde etmek için kullanmıştır. (15). Özel firmaların gül petali alım ve üretim rakamları temin edilememiştir.

Türkiye'de gül çiçeği fiyatları Gülbirlik tarafından belirlenmekte ve özel sektör fiyatlara uymaktadır. 1984 yılında 1 kg gül çiçeği fiyatı 135 TL iken 1985 yılında 455 TL, 1986, 1987 ve 1988 yıllarında da 1000 TL olmuştur. (1,15). Buna bağlı olarak gül yağı ihrac fiyatları 1985 yılında 3200 \$/kg, 1985 yılında 4800 \$/kg, 1986 yılında 7600 \$ /kg, (1,27) ve 1987 yılında da 6300 \$/kg olmuştur. (15).

1986 yılındaki yüksek fiyatlar ilk kez Türkiye tarafından uygulanmış ve dış piyasada şaşkınlık yaratmasına rağmen ihracatımız olumlu olmuş (27) ancak ertesi yıl yine düşme meydana gelmiştir.

1 kg gül konkreti 1984 yılında 450 \$ , 1985 yılında 750 \$ 'dan

işlem görürken 1986 yılında 900 \$ 'dan (33) ve 1987 yılında da 700 \$ 'dan işlem görmüştür (15).

Gül yağı ticaretinde rakip olduğumuz diğer üretici ülkeler Bulgaristan ve Fas'tır. Bulgaristan'ın yılda yaklaşık 3 ton gül yağı ve gül konkriti ürettiği bilinmektedir. Fas'ın gül yağı üretimi yılda yaklaşık 1 ton gül konkriti üretimiye 1.2-2.4 ton civarındadır. Fas'ın ürettiği gül yağının tamamı Fransa'ya ihraç edilmektedir (27,29).

Bulgaristan'da birkaç yıl öncesine kadar 2000 kg civarında bulunan gül yağı üretimi son yıllarda 1500 kg civarına inmiş, buda Türkiye'yi büyük üretici sırasına getirmiştir. 1983 yılında Türkiye 1600 kg, Bulgaristan 1500 kg, Fas 1200 kg, Meksika 400 400 kg, Sovyetler Birliği 400 kg ve İran 100 kg gül yağı üretmiştir (1).

Gül yağı için diğer önemli pazar AET ülkeleridir. Ancak ülkelerinde gülyacağı talebinin dengede olduğu bilinmektedir. Japonya ve diğer Asya ülkelerinde talep çok azdır. Gülyacağı ve türevleri son derece pahalı ürünler olmalarına rağmen, sentetik olarak üretilmemektedirler ve talep, fiyatlardan bağımsız olarak gelişmektedir. 1980'lerin ortalarında gül yağı arz ve talep dengesi sağlanmıştır (27,29).

Türkiye'de gül yağı ve gül suyunun ihraç, ithal durumu:

Türkiye 1938 yılında 192 kg gül yağı ihraç ederek 42.833 TL.

1939 yılında 79 kg gül yağı ihraç ederek 20.158 TL,

1940 yılında 121 kg gül yağı ihraç ederek 40.322 TL (2),

1951 yılında 63 kg gül yağı ihraç ederek 275.107 TL (23)

gelir sağlanmıştır. 1969 yılında 10 Milyon TL karşılığında 3.230 kg.

gül yağı ihraç edilmiştir (26).

İhracata 1940 yılında gül yağının kilosü 338 TL den işlem görürken bu rakam 1945-1946 piyasasında 1500-2000 TL'na çıkmıştır (2).

Yıllara göre Türkiye'nin gül yağı ve gül suyu ihracat değerleri Tablo 1.11'de görülmektedir.

Türkiye'nin gül yağı ve gül suyu ihraç ettiği ülkelerin başında Fransa, İsviçre, Kuveyt, İngiltere, ABD, Japonya, Suudi Arabistan, Hollanda, Avustralya ve Batı Almanya gelmektedir.

Fransa'ya 1987 yılında 1267 kg gül yağı ihraç edilip 3.817.480 \$ gelir sağlanırken, aynı yıl içinde Fransa'dan 0.500 kg gül yağı ithal edilip 27.382 \$ ödenmiştir (67,68).

Son 11 yılda ihracatın % 0.06'sını oluşturan gül yağından sağlanan gelir % 29.08 dir (69).

Tablo 1.11 Gül Yağı ve Gül Suyu İhracat Değerleri

Yıllar	Miktar (kg)	Değer (TL)	Değer (\$)	Literatür No
Gül Yağı İhracat Değerleri				
1970	3.205	12.660.244	-	(61)
1972	2.634	19.243.613	-	(62)
1973	2.986	21.334.199	-	(62)
1974	3.022	41.209.465	-	(62)
1975	1.681	18.334.747	-	(62)
1976	2.608	23.711.005	-	(62)
1977	3.809	42.160.574	-	(62)
1978	2.712	48.905.634	-	(62)
1979	5.208	136.206.178	3.165.356	(62,63)
1980	3.085	248.851.473	3.244.128	(62,64)
1981	3.099	313.303.107	2.901.527	(62,65)
1982	4.423	564.133.183	-	(62)
1983	4.445	-	43.412	(27)
1984	6.298	2.034.854.082	5.592.502	(27,66)
1985	8.355	-	8.857.952	(27,67,68)
1986	4.447	-	11.318.790	(67,68)
1987	1.746	-	5.592.991	(68)
Gül Suyu İhracat Değerleri				
1970	4.000	10.046	-	(61)
1979	16.566	305.886	9.780	(63)
1980	24.842	2.932.926	37.502	(64)
1981	22.354	3.235.645	28.263	(65)
1984	108.083	26.196.982	67.616	(66)
1985	32.467	-	29.607	(67,68)
1986	75.926	-	59.999	(67,68)
1987	57.708	-	50.969	(68)

Türk ve Bulgar Gül Yağlarının Dünya Piyasalarındaki Durumu

Tablo 1.12'de verilmiştir (70).

Tablo 1.12 Türk ve Bulgar Gül Yağlarının Dünya Piyasalarındaki Durumu

Tarih	Türk Gül Yağı (\$ /kg)	Bulgar Gül Yağının (\$ /kg)
Ocak-Nisan 1987	6.500.00	5.700.00
Mayıs 1987	6.200.00	5.700.00
1-15 Haziran 1987	6.200.00	5.700.00
15 Haziran-15 Temmuz 1987	7.300.00	77.800.00*
15-30 Temmuz 1987	7.300.00-7.600.00	7.300.00-7.600.00
Ağustos-Aralık 1987	7.300.00-7.600.00	7.300.00-7.600.00
Ocak-Şubat 1988	7.300.00-7.600.00	7.300.00-7.600.00

\*Bu yüksek rakamın doğruluğu defalarca kontrol edilmiştir.

2 . B Ö L Ü M

DENEY-SONUÇ-TARTIŞMA



## 2.1. Kullanılan Teknikler:

### 2.1.1 Kromatografi:

Gaz Kromatografisi:

Gül yağlarının bileşenlerini tesbit etmek için kullanılan gaz kromatografisi cihazının özellikleri şöyledir.

Model: Shimadzu-9A

Kolon: Therman-600T (50 m, 0.25 mm I.D., Fused Silica Coil  
110 mm).

Dedektör: F.I.D.

Entegratör Yazıcı: C-R4A

Taşıyıcı gaz: N<sub>2</sub>

İç basınç: 1.6 kg/cm<sup>2</sup>

Purge akış hızı: 5.5 ml/dak.

Split akış hızı: 60 ml/dak.

Split oranı: 60:1

Dedektör sıcaklığı: 250<sup>0</sup>C

Enjektör sıcaklığı: 250<sup>0</sup>C

Kağıt hızı: 5 mm/dak

Program: 70<sup>0</sup>-10'

2<sup>0</sup>C/dak.

180<sup>0</sup>-30'

GC değerlendirilmesi: Standart maddeler ile yapıldı. Sitralin GC analizi sonucunda iki pik elde edilerek bunların neral (Citral B) bp 91-92<sup>0</sup>) ve geraniol (Citral A, bp 92-93<sup>0</sup>) olduğu tesbit edilerek

değerlendirme bu bilgiler doğrultusunda yapıldı.

Farnesol standartı da GC analizinde yüzdeleri yüksek olan iki pik verdiğiinden RT: 84.957 olan c-t farnesol, RT: 90.182 olan t-t farnesol olarak kromatogramların değerlendirilmesinde kullanıldı.

GC kromatogramlarındaki stearoptenlerin değerlendirilmesinde tartım yoluyla elde edilip GC'de analizi yapılan stearopten kromatogramı kullanılmıştır.

#### 2.1.2 Spektroskopi:

Ultraviyole Spektroskopisi:

UV spektrumları Shimadzu UV-240 kaydedici spektrofotometrede alındı. Örnekler eterde çözüldükten sonra 1 cm silika kuvetlerde spektrumları çekildi.

Infraruj Spektroskopisi:

Shimadzu IR-435 Spektrofotometresi kullanıldı. Hazır KBr disklerinden yararlanıldı.

#### 2.1.3 Optik Çevirme:

Optik çevirme ölçümlerinde Optical Activity elektronik digital polarimetre kullanıldı.

#### 2.1.4 Kırılma İndisi:

Kırılma indisi ölçümlerinde Shimadzu Bausch-Lomb Abbe refrakto-

metresi kullanıldı.

#### 2.1.5 Erime Noktası:

Digital göstergeli Gallenkamp erime noktası tayin cihazı kullanıldı.

#### 2.1.6 Yoğunluk:

Yoğunluk tayinleri, numune miktarları piknometre ile tayine yeterli olmadığı için aynı prensibe dayanarak sabit ağırlıklı 5 µl'lik kılcal borular (Drummond "microcaps") ile yapıldı.

#### 2.1.7 Stearopten Miktar Tayini:

0.100 g yağ 1 ml % 75'lik EtOH'de çözüldükten sonra 0°C'de 2 saat soğutulup tartımı alınmış ve soğutulmuş cam filtreden vakum altında süzüldü. 1 ml % 75'lik soğuk EtOH ile yıkandı. Desikatörde 24 saat kurutulduktan sonra tartılıp stearopten miktarı hesaplandı.

#### 2.1.8 Asit Sayısı:

Tartımı belli olan gül yağı 50 ml EtOH'de çözüldü. Üzerine bir kaç damla fenolftalein ilavesinden sonra normalitesi belli olan alkollü KOH çözeltisi ile titre edildi. Kör deneyinde, fenolftalein ilave edilmiş olan 50 ml alkol, alkollü KOH'e karşı titre edildi. Asit sayısı aşağıdaki formülden hesaplandı.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{56.1 \times N \times (V - V_0)}{m}$$

V : ml olarak KOH sarfiyatı

$V_0$  : Kör deneyinde ml olarak KOH sarfiyatı

N : KOH normalitesi

m : Numune tartımı (g).

#### 2.1.9 Sabunlaşma Sayısı:

Tartımı belli olan gül yağı numunesine 25 ml normalitesi belli alkollü KOH çözeltisinden ilave edildikten sonra geri çeviren soğutucu altında bir saat kaynatıldı. Soğuduktan sonra bir kaç damla fenolftalein ilave edilerek normalitesi belli olan HCl ile titre edildi. Sabunlaşma sayısı şu formülle hesaplandı:

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = \frac{(V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) \times 56.1}{m}$$

$V_{\text{KOH}}$  : ml olarak kullanılan KOH miktarı

$N_{\text{KOH}}$  : KOH'in normalitesi

$V_{\text{HCl}}$  : ml olarak sarfedilen HCl miktarı

$N_{\text{HCl}}$  : HCl'in normalitesi

m : Numune tartımı (g)

#### 2.1.10 Ester Sayısı:

Ester sayısı asit sayısının sabunlaşma sayısından çıkarılması ile hesap edildi.

#### 2.1.11 Çözücüler:

Merck marka çözücüler veya distile edilmiş yerli malı çözücüler kullanıldı. Gaz kromatografisi için sadece "Pro analysis" kalitesinde

cözücülerle çalışıldı.

#### 2.1.12 Standart Maddeler:

$\alpha$ -pinen, kamfen,  $\beta$ -pinen, mirsen, D-limonen, n-octanol, rose oksit, cis-hekzanol, nonanal, nonanol, menton, linalol, terpinen-4-ol, sitronellil asetat, sitral, karvon, neril asetat, geranil asetat, sitronellol, nerol, geraniol, feniletıl alkol, metil öjenol, sinnamaldehit, öjenol, farnesol standart maddeleri kullanıldı.

#### 2.2 Materyal:

Araştırmalarımıza konu olan materyal aşağıdaki gibidir.

1. 10-13 Haziran 1987 tarihleri arasında Isparta'nın Yakaören Köyü yakınındaki Gülbirliğin Gül Yağı Fabrikasında kurduğumuz laboratuvarında üretilen gül yağı ve gül suyu örnekleri.

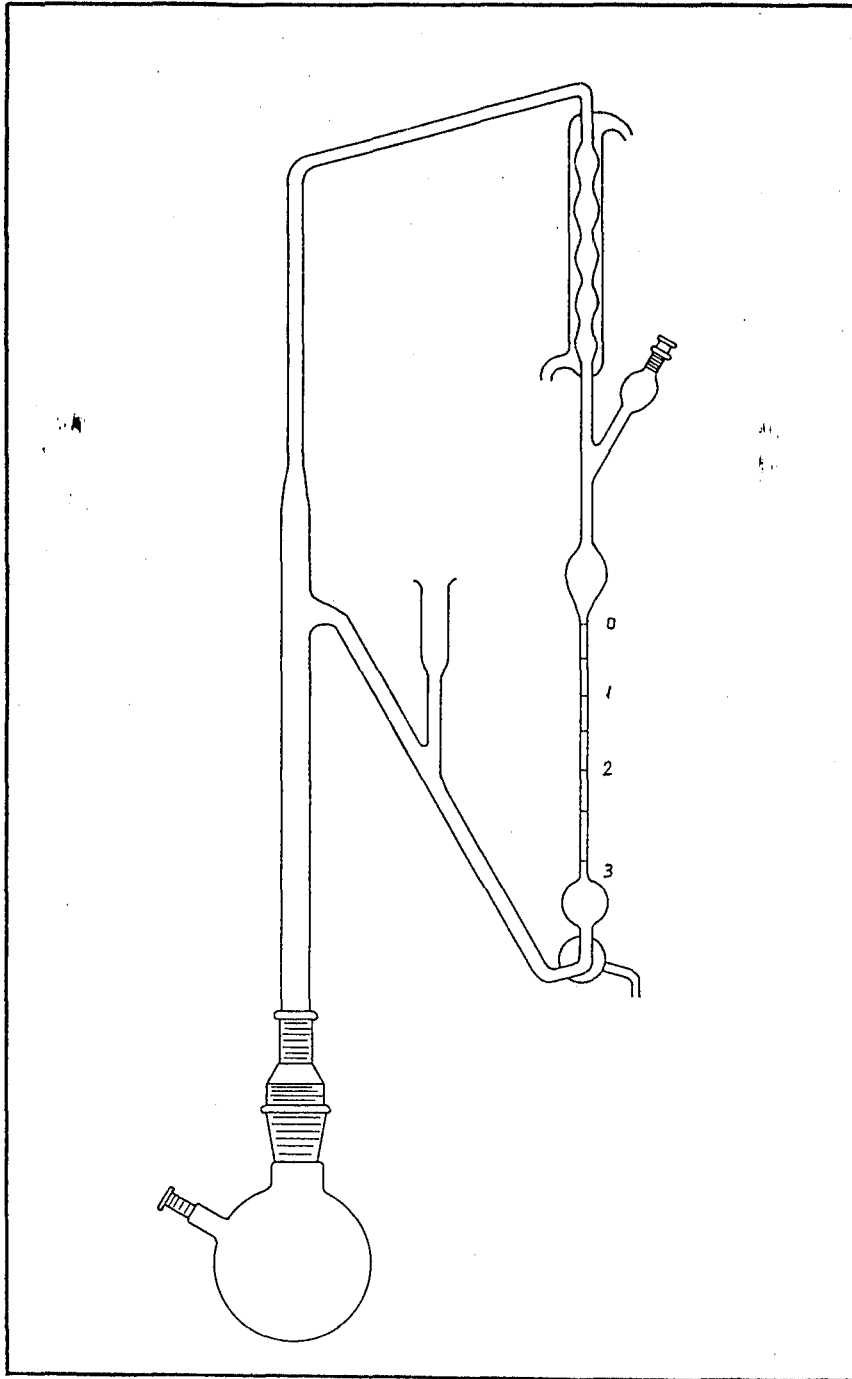
Bu çalışmada gül yağı verimini arttırmak amacıyla Şekil 2.1'de görülen cam clevenger apareyi ile Şekil 2.2'de görülen kolonlu clevenger apareyi kullanılmıştır.

2. Aynı tarihlerde Yakaören Gül Yağı Fabrikasındaki üretim esnasında alınan örnekler.

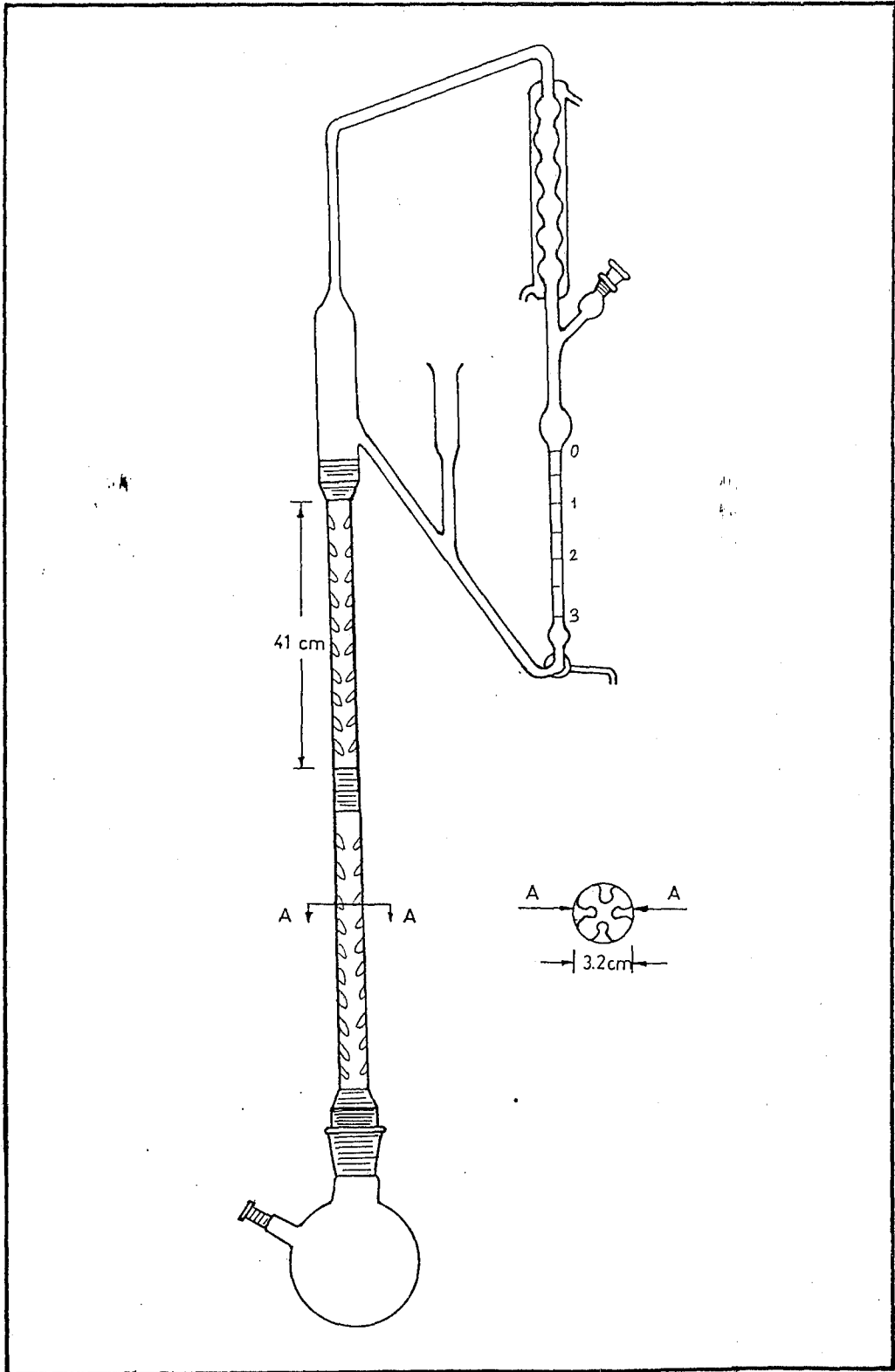
3. Aynı fabrikada aynı tarihlerde denemeye aldığımız endüstriyel kazanlardaki üretim sonuçları, gül yağı ve gül suyu örnekleri.

4. Fermente olmuş güllerle yapılan laboratuvar ve tesis denemeleri ile elde edilen örnekler.

5. Gülbirlik (1986,1987), Konur (1987), Erçetin (1987) ve Köy Üretimi (1987) ticari uçucu yağ örnekleri.



Şekil 2.1 Clevenger Aparenti



Şekil 2.2 Kolonlu Clevenger Aparenti

## 2.3 Yapılan Deneyler ve Sonuçları:

### 2.3.1 Amaç:

Kullanılan suyun ısısının distilasyon verimine ve yağın kalitesine etkisi.

#### Deneyin yapılışı:

Soğuk su ile: Clevenger aparatının balonuna 200 g taze gül çiçeği, 700 ml 21°C'deki su elektrikli balon ısıtıcısında ısıtılmış, kaynama başladıktan sonra 75 dakika süreyle distilasyon yapılmıştır.

Sıcak su ile: Kolonlu ve kolonsuz clevenger aparatlarının balonlarına 200'er g taze gül çiçeği ve 700'er ml 47°C'deki su ilave edilmiş ısıtılan balonlarda kaynama başladıktan sonra 83 dakika süreyle distilasyon yapılmıştır.

#### Sonuçlar:

% yağ verimi ve yağ üzerinde yapılan gaz kromatografik analiz sonuçları Tablo 2.1'de görülmektedir.



Tablo 2.1 Gül Çiçeklerinin % Yağ Verimleri ve Yağ Üzerinde Yapılan Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları.

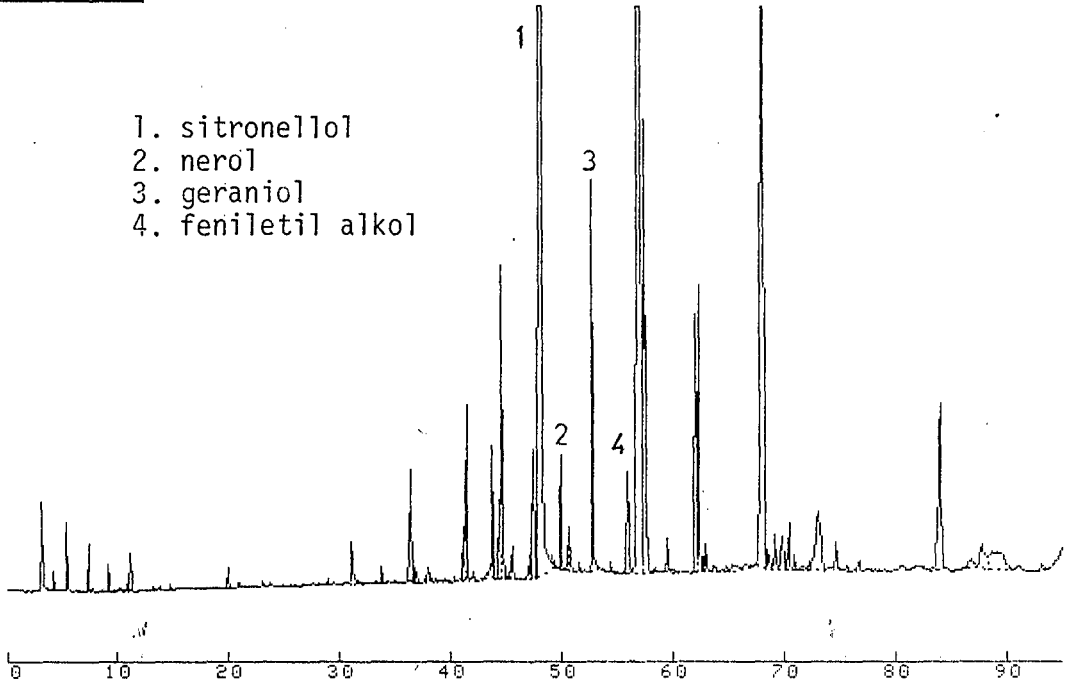
Bileşikler	Clevenger Apareyi	Clevenger Apareyi	Kolonlu Clevenger Apareyi
	Su (21°C) Verim % 0.025	Su (47°C) Verim % 0.040	Su (47°C) Verim % 0.045
Etanol	0.0467	0.01264	0.0391
α-pinen	0.6149	0.991	0.6107
β-pinen	0.1382	0.2135	0.1384
mirsen	0.1725	0.2902	0.1747
D-limonen	0.0286	0.1674	0.1782
rose oksit	0.2278	0.2766	0.1304
nonanal	0.0712	0.034	0.0375
nonanol	0.031	0.0456	-
linanol	0.1069	0.1621	0.1063
terpinen-4-ol	0.0678	0.233	0.118
sitronellil asetat	1.9139	1.4812	1.1613
neral	0.0414	0.0221	0.034
geranial + karvon + neril asetat	0.4236	0.3492	0.3278
geranil asetat	0.9056	0.5622	0.7455
sitronellool	29.9893	43.0677	35.6239

Tablo 2.1 Devamı

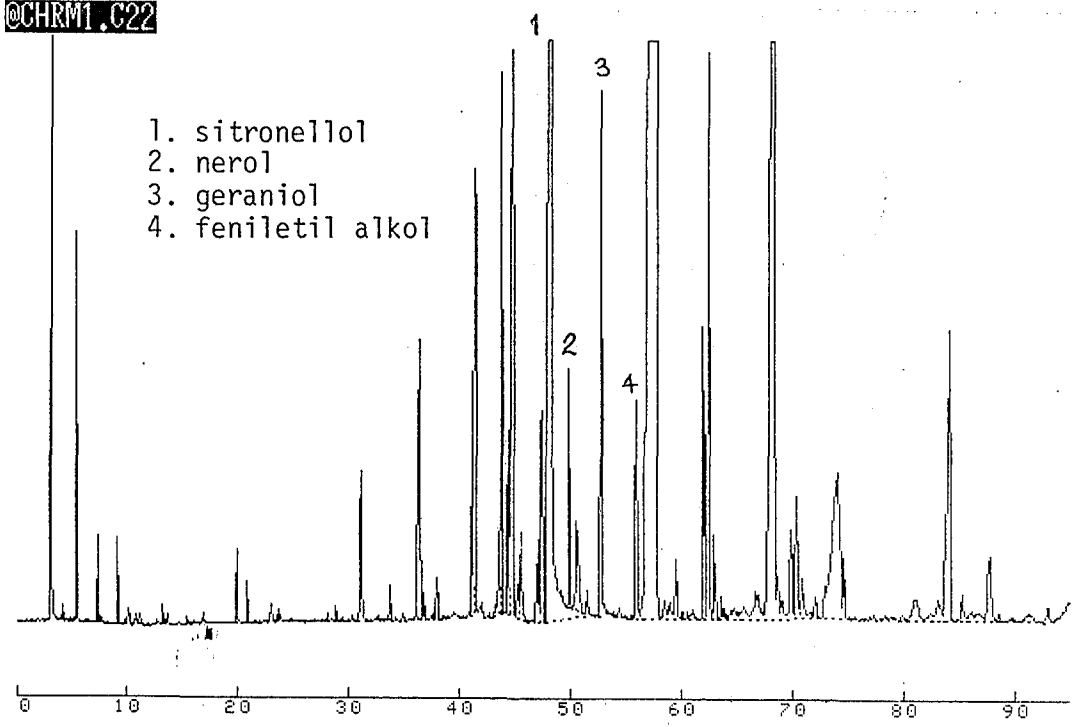
Bileşikler	Clevenger Apareyi Su (21°C) Verim % 0.025	Clevenger Apareyi Su (47°C) Verim % 0.040	Kolonlu Clevenger Apareyi Su (47°C) Verim % 0.045
nerol	0.6382	0.8657	0.8767
geraniol	1.725	2.2168	2.6534
feniletıl alkol	0.7827	1.5933	0.7895
metil öjenol	3.1378	2.1636	1.9819
sinnamaldehit	0.2917	0.0293	0.2119
öjenol	0.4326	0.4925	0.3703
c-t-farnesol	2.3934	1.4528	2.5678
t-t-farnesol	0.0596	0.2302	1.3104
stearoptenler	32.8155	26.9127	27.7814
Bilinmeyenler	22.9441	16.0209	22.0309
<u>TOPLAM</u>	<u>100.0000</u>	<u>100.0000</u>	<u>100.0000</u>

Yorum:

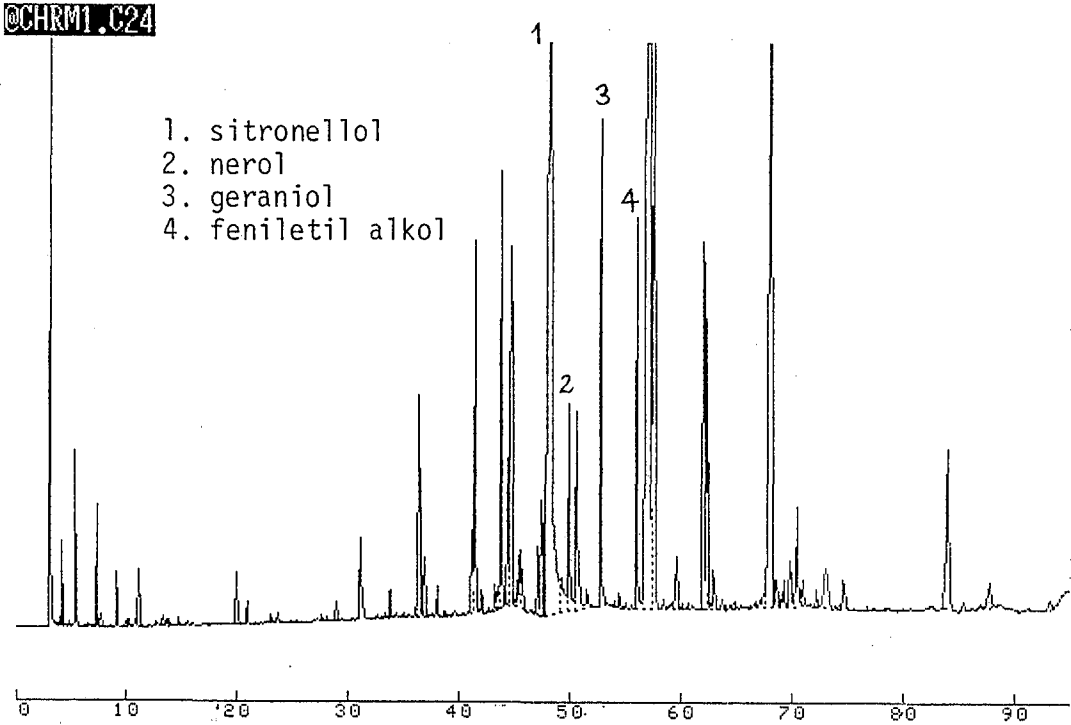
- a. Distilasyonun başlama süresi, 21°C su kullanılması halinde 47°C suya nazaran daha geç olmuştur.
- b. Uçucu yağ verimi, soğuk suyla başlatılan distilasyonda sıcak suya nazaran % 63 daha az olmuştur.
- c. Kolonlu clevenger apareyinde, uçucu yağ veriminde küçük bir artış gözlenmişse de önemli bulunmamıştır.
- d. Gül yağının bileşimindeki önemli bileşikler, sitronellool, geraniol ve feniletıl alkol miktarları 47°C su ile yapılan distilasyonda 21°C suya nazaran daha yüksek, metil öjenol ve stearopten miktarları ise normal ölçüler içinde bulunmuştur.
- e. Bu sonuçlar gül yağı üretimi için halen endüstride uygulanan yöntemin doğruluğunu kanıtlamıştır.

**@CHRM1.C23**

Şekil 2.3 Kolonlu Clevenger Apareyinde 47°C deki su ile Elde Edilen Uçucu Yağın Kromatogramı.



Şekil 2.4 Clevenger Apareyinde 21<sup>0</sup>C deki Su ile Elde Edilen Uçucu Yağın Kromatogramı



Şekil 2.5 Clevenger Apareyinde 47<sup>0</sup>C deki Su ile Elde Edilen Uçucu Yağın Kromatogramı

### 2.3.2 Amaç:

Fabrikada taze ve fermente olmuş çiçeklerle yapılan üretim sonucu elde edilen yağın (1. yağ) aynı işlemin laboratuvarda tetrarlanma-sıyla kazanılan yağ ile verim ve kalite yönünden karşılaştırılması.

### Deneyin yapılışı:

Laboratuvar ölçceği: Clevenger apareyine 200 g çiçek, 700 ml sıcak su koyuldu ve kaynama başladıktan sonra 90 dakika distilasyon yapıldı. Dereceli kısımda toplanan yağ miktarından yüzde verim hesaplandı. Fermente gül ile, tarladan toplandıktan sonra 24 saat içinde işlenemediği için çuval içinde kızışıp rengini ve hacmini kaybeden güller kastedilmektedir.

Endüstriyel ölçek: Fabrikadaki gül kazanlarına her beç için 500 kg gül ve 1500 ml sıcak su koyuldu ve 90 dakika distilasyon yapıldı. Beş beç distilasyon sonrasında biriken yağ volumetrik olarak ölçüldü ve yüzde verim hesaplandı.

### Sonuçlar:

% yağ verimleri ve yağlar üzerinde yapılan gaz kromatografik analiz sonuçları Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2 Laboratuvar ve Fabrikada Elde Edilen 1. Yağ % Verimleri ve Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları

Bileşikler	Clevenger Apareyi		Fabrika	
	Taze çiçek Verim % 0.060	Fermente çiçek Verim % 0.060	Taze çiçek Verim % 0.011	Fermente çiçek Verim % 0.015
etanol	0.0209	9.0681	0.0140	0.0734
α-pinen	0.3109	0.1202	2.0359	0.8287
kamfen	0.0028	0.0133	0.0092	-
β-pinen	0.0814	0.0421	0.4672	0.2259
mirsen	0.1212	0.0939	0.9565	0.4561
D-limonen	0.0502	0.0646	0.2035	0.0307
rose oksit	0.1202	0.4403	0.4519	0.3668
cis-hekzanol	0.0051	-	-	-
nonanal	0.0351	-	-	0.0673
nonanol	0.0166	-	0.0772	0.0239
linalol	0.2442	0.5578	0.1965	0.4013
terpinen-4-ol	0.1222	0.2544	0.1245	2.1725
şitronellil asetat	1.0971	0.2979	1.5193	0.8480
neral	0.3934	0.9916	0.2687	0.3259
geranial+ karvon+ neril asetat	0.5650	1.7193	0.4981	0.5710
geranil asetat	4.3073	0.2514	2.6704	0.3552

Tablo 2.2 Devamı

Bileşikler	Clevenger Apareyi		Fabrika	
	Taze çiçek Verim % 0.060	Fermente çiçek Verim % 0.060	Taze çiçek Verim % 0.011	Fermente çiçek Verim % 0.015
Sitronello1	21.7894	34.8739	26.6038	37.2641
nerol	8.1511	6.7697	2.5762	1.5455
geraniol	16.0031	11.0132	4.2240	2.4898
feniletıl alkol	1.4821	2.0373	0.6710	0.8240
metil öjenol	2.8003	1.3442	2.4266	1.6278
sinnamaldehit	0.2873	0.1003	0.2454	0.2856
öjenol	1.3669	0.3981	0.1104	0.1978
c-t-farnesol	1.9757	1.0562	1.2703	0.9645
t-t-farnesol	1.4429	0.5325	0.4399	0.2951
stearoptenler	20.4116	16.1836	30.6527	29.7127
<u>Bilinmeyenler</u>	<u>16.7660</u>	<u>12.2554</u>	<u>21.7387</u>	<u>17.9613</u>
TOPLAM	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

Yorum:

a. Laboratuvar ve endüstriyel ölçeklerde taze ve fermente güllerden yağ verimi yüzdesinde büyük bir farklılık gözlenmemiştir.

b. Fermente olmuş çiçeklerden elde edilen yağda taze güllerinkine nazaran sitronellool oranı fazla, geranil asetat, geraniol, nerol ve metil öjenol oranları ise düşük bulunmuştur.

c. Laboratuvar ölçekli çalışmada elde edilen yağın verim ve analiz sonuçlarının Endüstriyel ölçekli sonuçlardan farklılığı clevenger apareyinde yağ altı suyunun sürekli balona dönmesiyle izah edilebilir. \*Yine de kendi içinde değerlendirilebilecek bu sonuçlara göre fermente gül çiçeği yağında, taze gül çiçeği yağına göre sitronellool miktarı yüksek. geranil asetat, geraniol, nerol ve metil öjenol miktarları ise düşüktür. Bu sonuçlar endüstriyel ölçekte üretilen yağ örnekleriyle alınan sonuçları doğrulamaktadır.

d. Geranil asetat miktarının taze gül çiçeği yağında daha yüksek olması, fermentasyon sırasında bu bileşiğin geraniol'e dönüşmesi ile izah edilebilir.

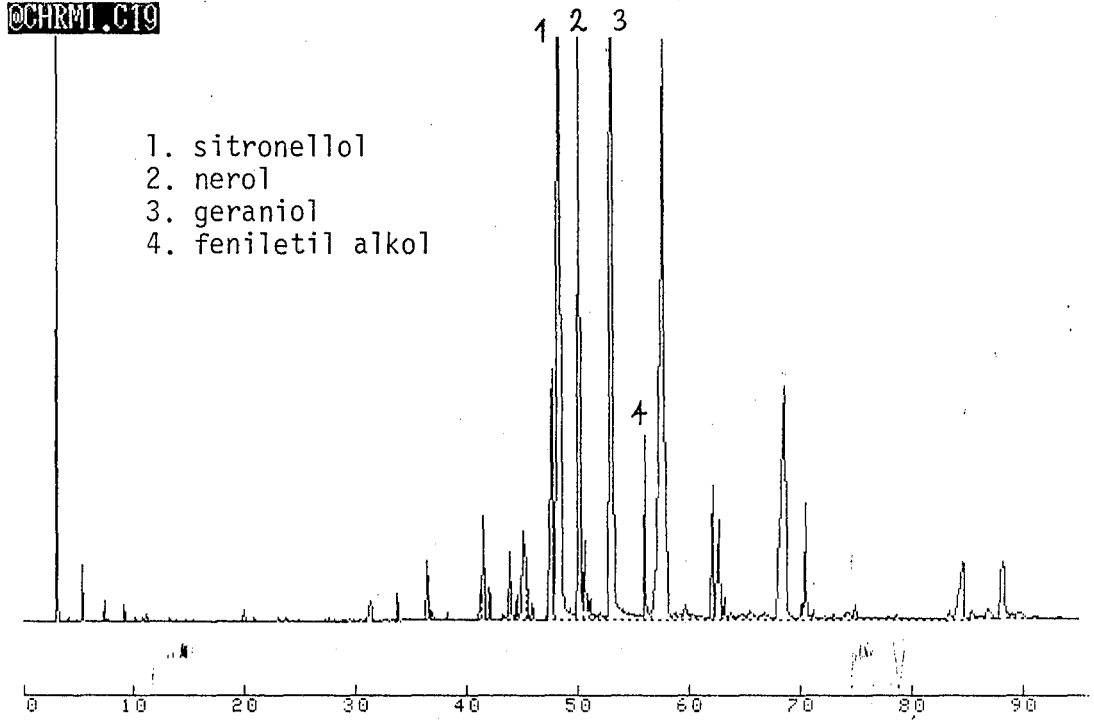
e. Fermente gül çiçeği yağının taze gül çiçeği yağından farklı bileşime sahip olduğu anlaşılmıştır.

Laboratuvar ve fabrika koşullarında taze ve fermente gül çiçeklerinden elde edilen gül yağlarının gaz kromatogramları Şekil 2.6-2.9'da yerilmiştir.

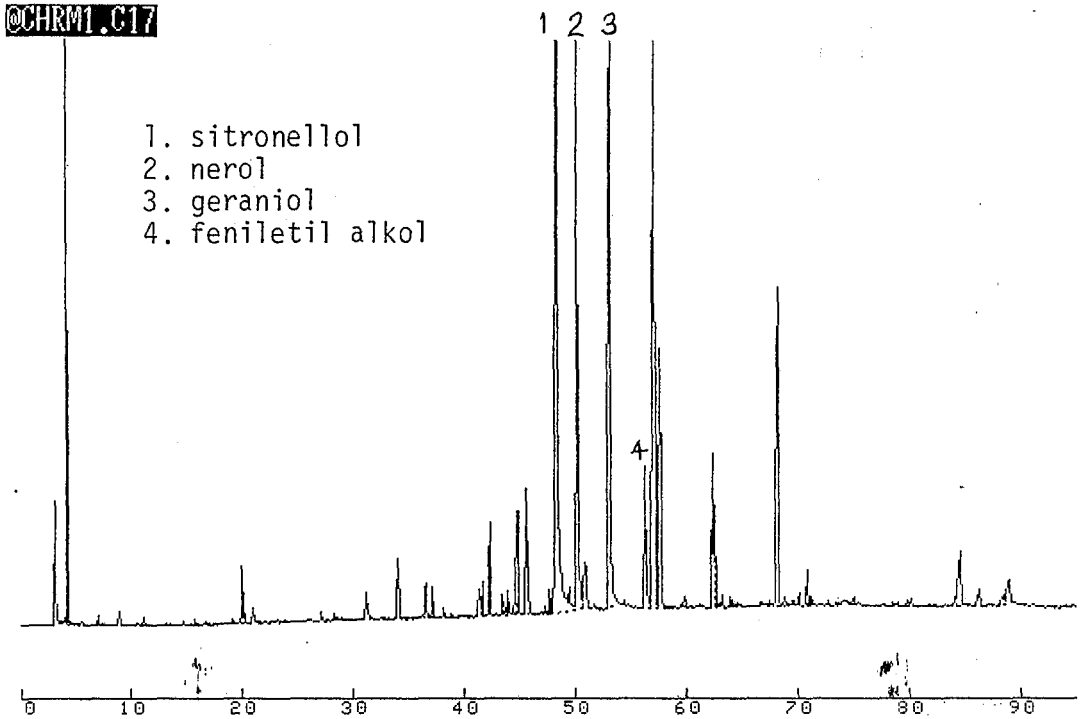
---

\*Ayrıca endüstriyel ölçekte alınan sonuçların laboratuvar ölçekte alınan sonuçlardan farklı olması bilinen bir gerçektir.

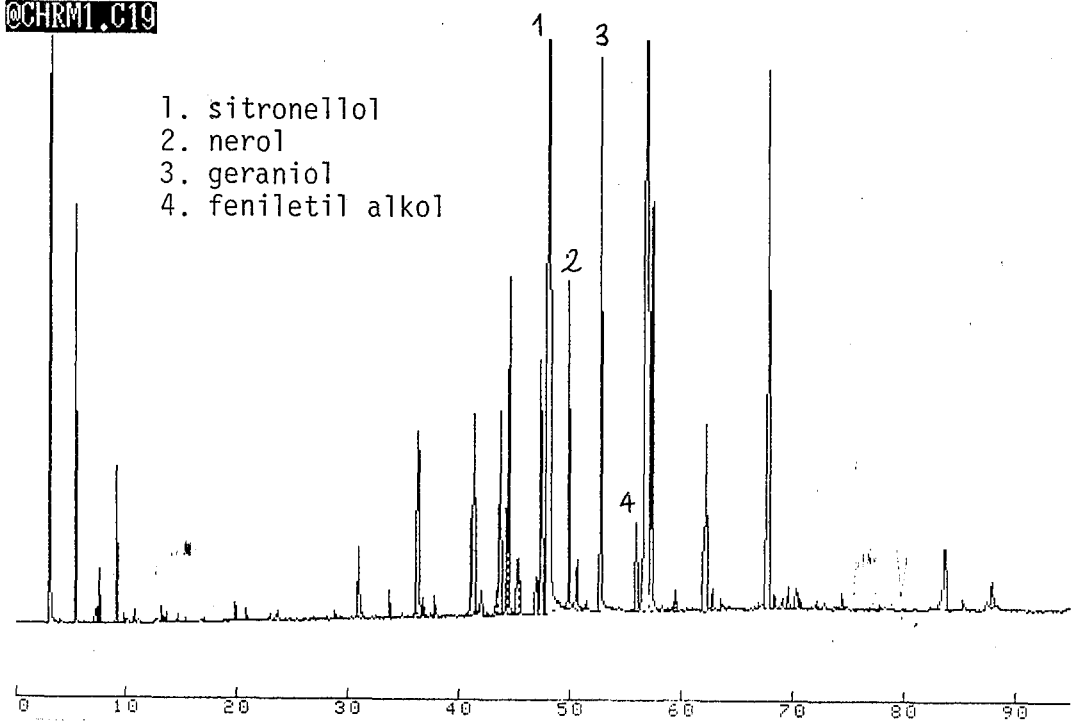




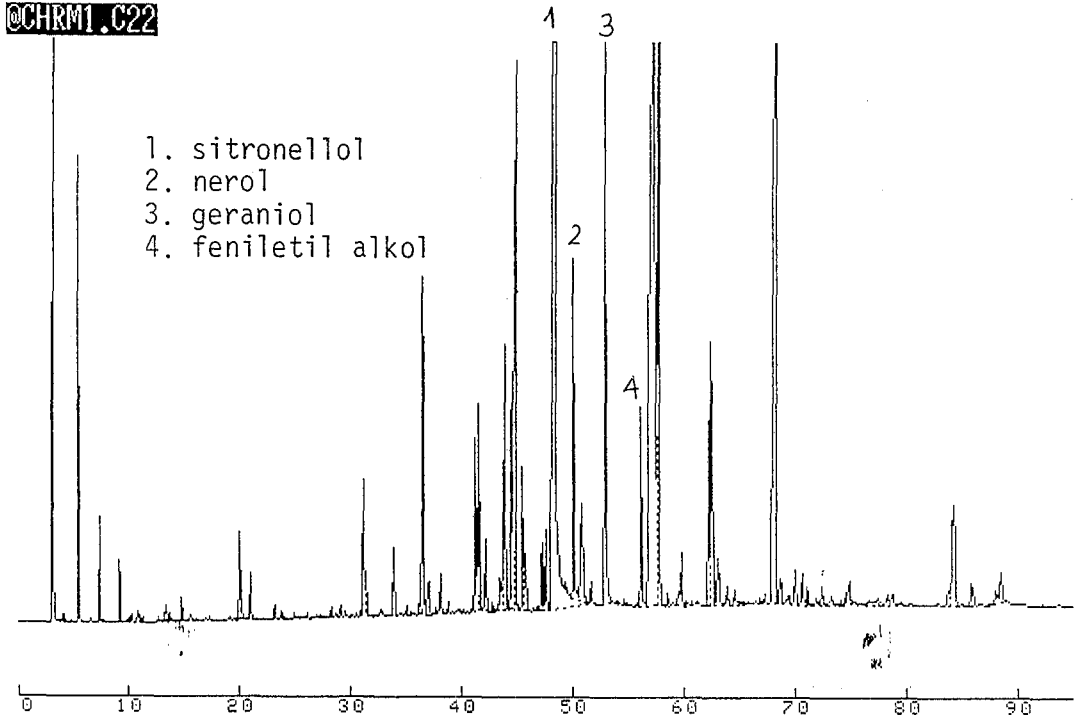
Şekil 2.6 Clevenger Aparentinde Taze Çiçekten Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.7 Clevenger Aparentinde Fermente Çiçekten Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.8 Fabrikada Taze Çiçekten Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.9 Fabrikada Fermente Çiçekten Elde Edilen Gül Yağının Kromatogramı.

### 2.3.3 Amaç:

Gül kazanı yağ altı sularından laboratuvar ve endüstriyel ölçeklerde gül yağı (2.yağ) üretimi ve yağların analizi.

### Deneyin yapılışı:

Laboratuvar ölçeği: Clevenger apareyine tesisten alınan 500 ml yağ altı suyu koyuldu ve 90 dakika distilasyon sonucu elde edilen yağ dereceli boruda okunarak yüzde verim hesaplandı.

### Endüstriyel ölçek:

Fabrikada ki yağ kazanına 2500ml gül kazanı yağ altı suyu koyuldu ve 110 dakika distilasyon yapıldı. Distilasyon sonunda florentin kabında biriken yağ alınıp volumetrik olarak ölçüldü ve yüzde verim hesaplandı.

Not: Bu işlemlerde taze çiçeğin yağ altı suyu ile fermente çiçeğin yağ altı suyu ayrı ayrı işlendi.

### Sonuçlar:

Yüzde yağ verimleri ve yağlar üzerinde yapılan gaz kromatografik analiz sonuçları Tablo 2.3'de, kromatogramları Şekil 2.10-2.13'de görülmektedir.

Tablo 2.3 Laboratuvar ve Fabrikada Elde Edilen 2. Yağ Verim ve Bileşen Yüzdeleri.

Bileşikler	Clevenger Apareyi		Fabrika	
	Taze çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.048	Fermente çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.024	Taze çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.024	Fermente çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.027
etanol	0.0086	0.0807	5.9843	0.0973
α-pinen	0.0634	0.0520	0.0613	0.0531
kamfen	0.0173	0.0125	0.1142	0.0215
β-pinen	0.0405	0.0337	0.0129	0.0194
mirsen	0.0287	0.0263	0.0375	0.0275
D-limonen	0.5333	0.1229	0.6981	0.1006
rose oksit	0.0576	0.2902	0.4703	0.4762
cis-hekzanol	-	-	0.0813	0.0397
nonanal	-	0.0306	0.0422	0.0508
menton	0.0343	0.0221	0.0179	0.0175
benzaldehit	-	0.0098	0.1912	0.0938
linalol	0.5469	1.0613	1.2300	1.6150
terpinen-4-ol	0.2828	0.5154	0.5573	0.6062
sitronellil asetat	0.1337	0.0575	0.2972	0.1364
neral	0.0165	0.6866	0.6390	0.8482

Tablo 2.3 Devam

Bileşikler	Clevenger Apareyi		Fabrika	
	Taze çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.048	Fermente çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.024	Taze çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.024	Fermente çiçek Yağ altı suyu Verim % 0.027
geraniol+ karvon + neril asetat	0.1094	1.0468	0.9264	1.2141
geraniol asetat	0.3624	0.1109	0.2264	0.1566
sitronellool	47.1098	65.4866	50.9011	58.8518
nerol	7.5255	4.5659	3.9012	5.3561
geraniol	16.5516	7.6334	7.0968	8.5770
feniletıl alkol	4.3995	5.1279	1.1450	1.7706
metil öjenol	2.8823	3.5311	3.4031	3.8422
sinamaldehyt	0.0616	0.0208	0.0596	0.0496
öjenol	1.0250	0.8464	0.4095	0.4082
c-t-farnesol	0.6567	0.1770	0.6376	0.4238
t-t-farnesol	0.2625	0.0801	0.1946	0.1389
stearoptenler	8.2719	4.0706	10.4229	8.3715
Bilinmeyenler	9.0182	4.3009	10.2411	6.6364
TOPLAM	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

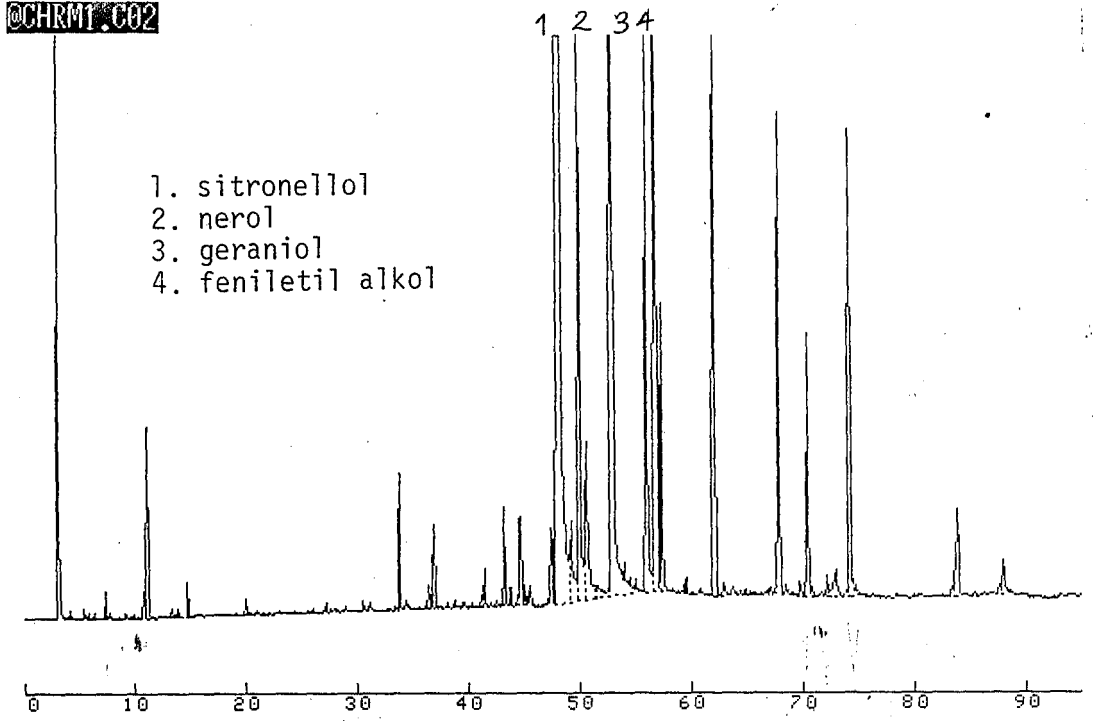
Yorum:

a. Laboratuvar ölçekte yapılan çalışmada taze çiçek yağ altı suyundan % 0.048 yağ verimi elde edilirken fermente çiçek yağ altı suyundan % 0.024, yani çok düşük verimle ikinci yağ elde edilebilmiştir. Bu ikinci verime yakın değerler Endüstriyel ölçek çalışmada hem taze, hem de fermente çiçek yağ altı sularında elde edilmiştir.

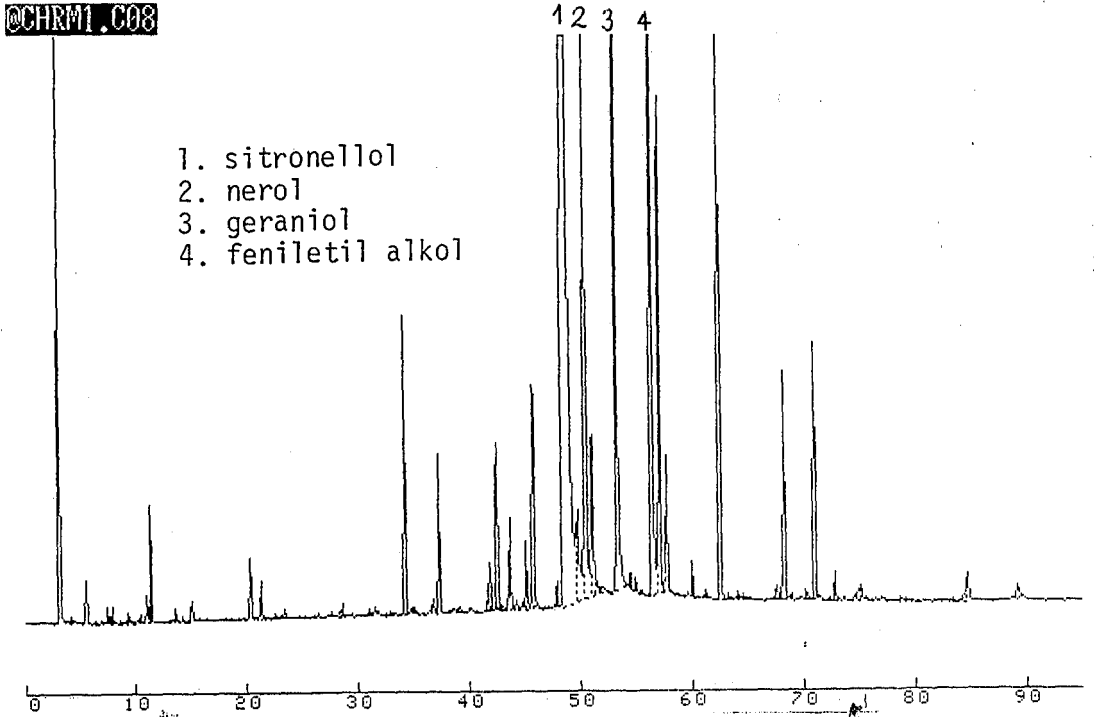
b. Laboratuvar ölçekli çalışmada elde edilen fermente çiçek 2. yağında, taze çiçek 2. yağına oranla stearopten ve sitronellol miktarları yüksek, geranil asetat, geraniol, nerol, fenil alkol ve metil öjenol miktarları düşük bulunmuş; Endüstriyel ölçekli çalışmada ise fermente çiçek 2. yağında taze çiçek 2. yağına nazaran sitronellol, geraniol, nerol, metil öjenol ve feniletıl alkol miktarları biraz yüksek bulunurken, stearopten ve geranil asetat miktarları biraz düşük bulunmuştur.

c. Endüstriyel ölçekte üretilen 2. yağlardaki stearopten miktarları laboratuvar ölçekte üretilen ikinci yağlardakinden daha yüksek bulunmuştur.

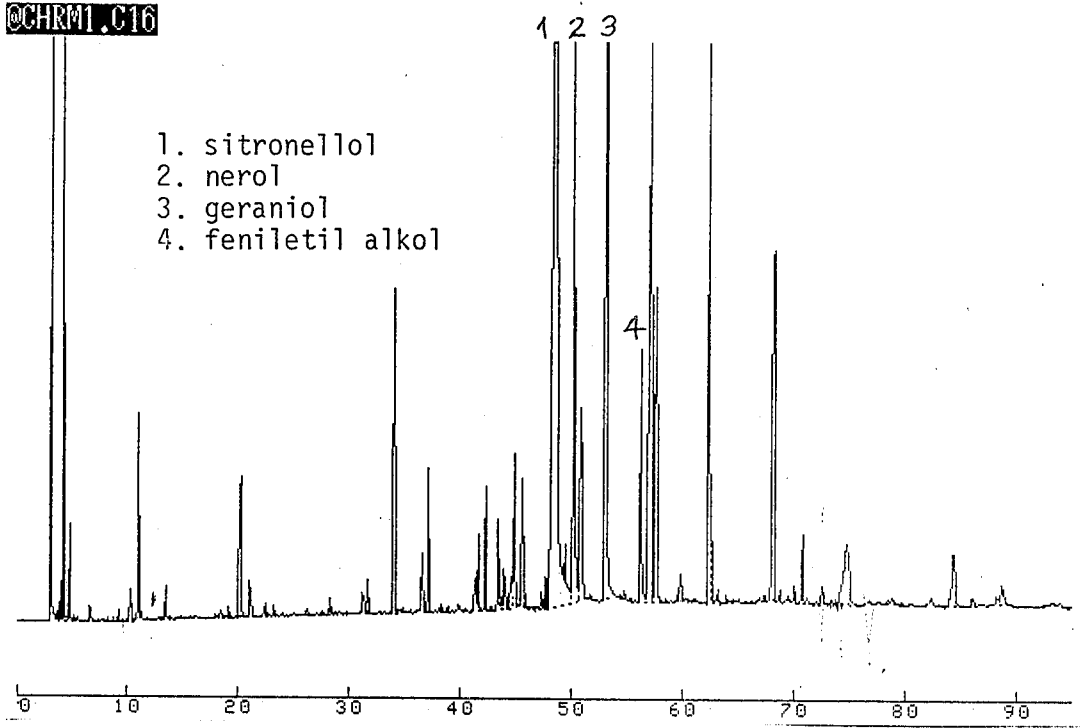
d. Endüstriyel ölçekte üretilen 2. yağların kompozisyonunun laboratuvarda üretilen 2. yağların kompozisyonunun farklı olmasının nedeninin operasyon şartlarındaki farktan ileri geldiği düşünülmektedir.



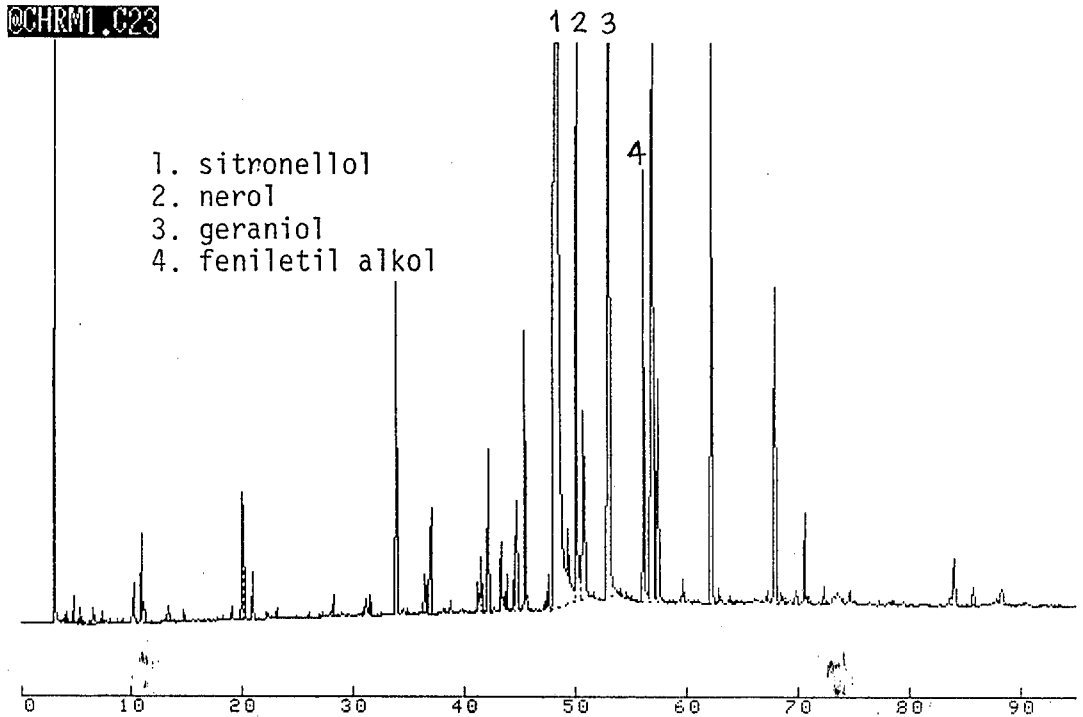
Şekil 2.10 Clevenger Aparentinde Taze Çiçek Yağ Altı Suyundan Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.11 Clevenger Aparentinde, Fermente Çiçek Yağ Altı Suyundan Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.12 Fabrikada Taze Çiçek Yağ Altı Suyundan Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



Şekil 2.13 Fabrikada Fermente Çiçek Yağ Altı Suyundan Elde Edilen Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



#### 2.3.4 Amaç:

1987 yılında Isparta yöresinde çeşitli fabrikalar ve köy imbiklerinde elde edilen ticari gül yağı örneklerinin analiz edilmesi.

#### Deneyin Yapılışı:

Gülbirliğin 1986,1987, Konur, Erçetin ve Köylü Üretimi 1987 mahsulü gül yağı örnekleri üzerinde

- A. Gaz kromatografik
- B. UV spektroskopik
- C. IR spektroskopik
- D. Fiziko-kimyasal tayinler
  - a. Stearopten miktarı
  - b. Kırılma indisi
  - c. Optik çevirme
  - d. Yoğunluk
  - e. Eterde çözünürlük
  - f. Erime noktası
  - g. Asit sayısı, sabunlaşma sayısı, ester sayısı yapılmıştır.

Örneklerden köylü yağı açık ateşte hidrodistilasyon, diğerleri ise modern hidrodistilasyon usulleri ile üretilmiştir.

Gül yağlarının gaz kromatografik analiz sonuçları Tablo 2.4'de kromatogramları Şekil 2.14-2.18'de, UV spektrumları Şekil 2.19-2.23'de ve IR spektrumları da Şekil 2.24-2.28'de verilmiştir.

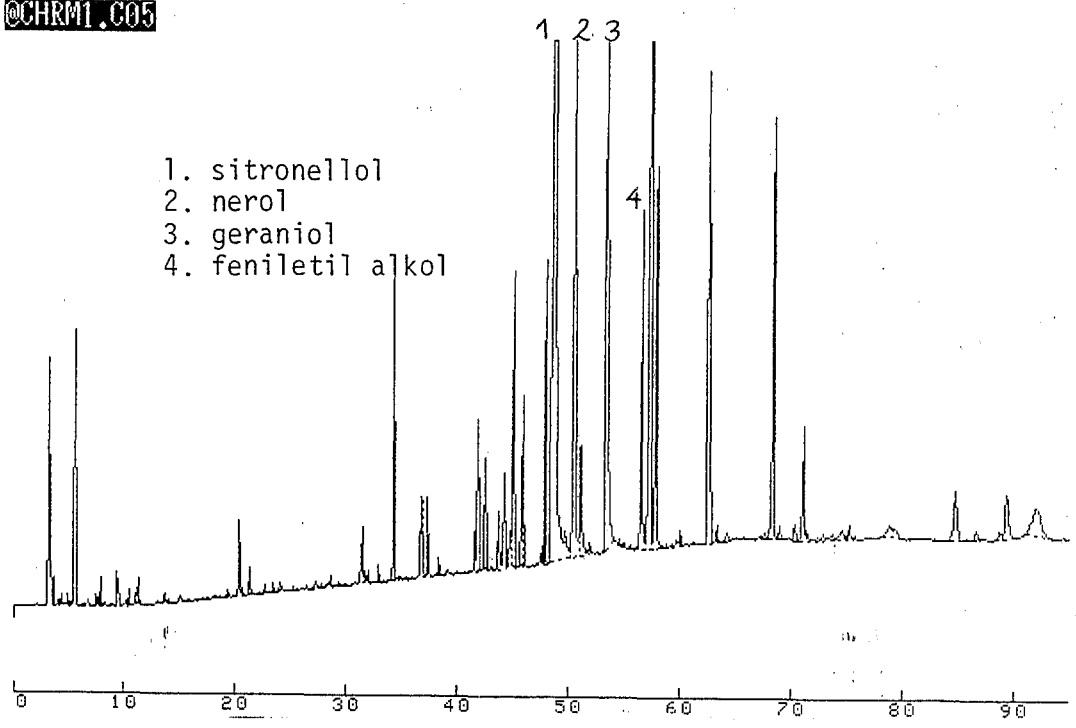
Tablo 2.4 Gül Yağlarının Gaz Kromatografik Analiz Sonuçları

Bileşikler	Gülbirlik (1986)	Gülbirlik (1987)	Z.Konur (1987)	E.Ercetin (1987)	Köylü Gül yağı (1987)
Etanol	1.0604	3.4571	3.2715	1.3332	0.4188
α-pinen	0.6372	0.4810	0.7984	0.6998	0.0864
kamfen	0.0243	0.0885	0.0150	0.0377	-
β-pinen	0.1476	0.1220	0.1532	0.1998	0.0184
mirsen	0.3411	0.2717	0.2499	0.3489	0.0649
D-limonen	0.1204	0.3570	0.0909	0.3119	0.0608
rose oksit	0.3257	0.3779	0.2850	0.4137	0.2193
cis-hekzanol	0.0355	0.0469	0.0495	0.0394	0.0400
nonanal	0.0454	0.0529	0.0230	0.0515	-
nonanol	0.0312	0.0211	0.0691	0.0193	-
menton	0.0581	0.0565	0.0603	0.0319	-
benzaldehit	0.0548	0.1049	0.0650	0.0470	0.0337
linalol	1.2000	1.0080	0.5329	1.2670	1.1383
terpinen-4-ol	0.3291	0.4243	0.2278	0.4226	0.3078
sitronellil asetat	0.7740	0.6294	0.7706	0.6438	0.4788
neral	0.4775	0.6310	0.2932	0.4431	0.3667

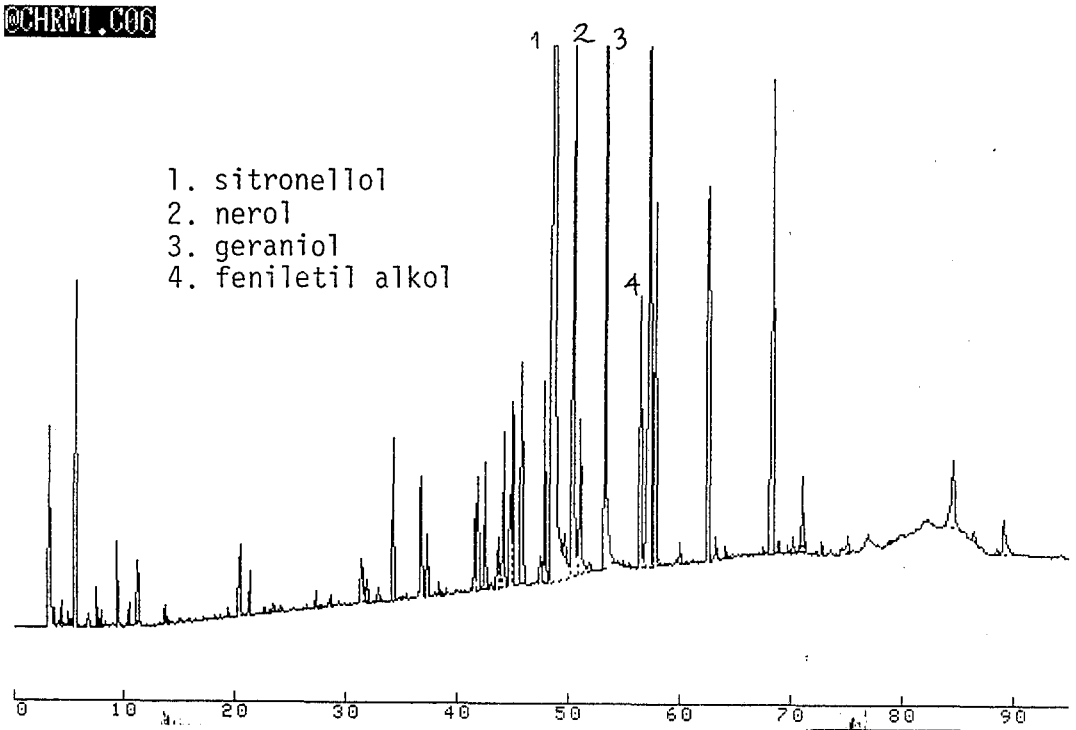
Tablo 2.4 Devam

Bileşikler	Gülbirlik (1986)	Gülbirlik (1987)	Z.Konur (1987)	E.Erçetin (1987)	Köylü Gül Yağı (1987)
geranial+ karvon+ neril asetat	0.8825	1.1980	0.6333	0.5635	1.0202
geranil asetat	1.6719	0.9108	1.1810	0.8326	1.5190
sitronellol	35.3288	42.9840	30.6672	41.1293	26.7396
nerol	7.3646	5.7931	5.3332	4.6807	9.7219
geraniol	14.4046	10.4440	10.8748	8.5016	24.1045
fenilatil alkol	1.5439	1.1772	1.6816	1.1870	3.4502
metil öjenol	2.9986	3.3670	3.3223	3.2963	2.3729
sinnamaldehyt	0.1082	0.0912	0.1099	0.1960	0.1108
öjenol	0.6845	0.4643	0.8989	0.5352	1.5174
c-t-farnesol	0.6546	0.9847	0.7938	0.7641	-
t-t-farnesol	0.5972	0.4998	0.5832	0.2346	0.7528
stearoptenler	16.2800	15.5383	15.9534	19.7969	15.5720
<u>Bilinmeyenler</u>	<u>11.8183</u>	<u>8.4174</u>	<u>21.0021</u>	<u>11.9716</u>	<u>9.8848</u>
TOPLAM	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

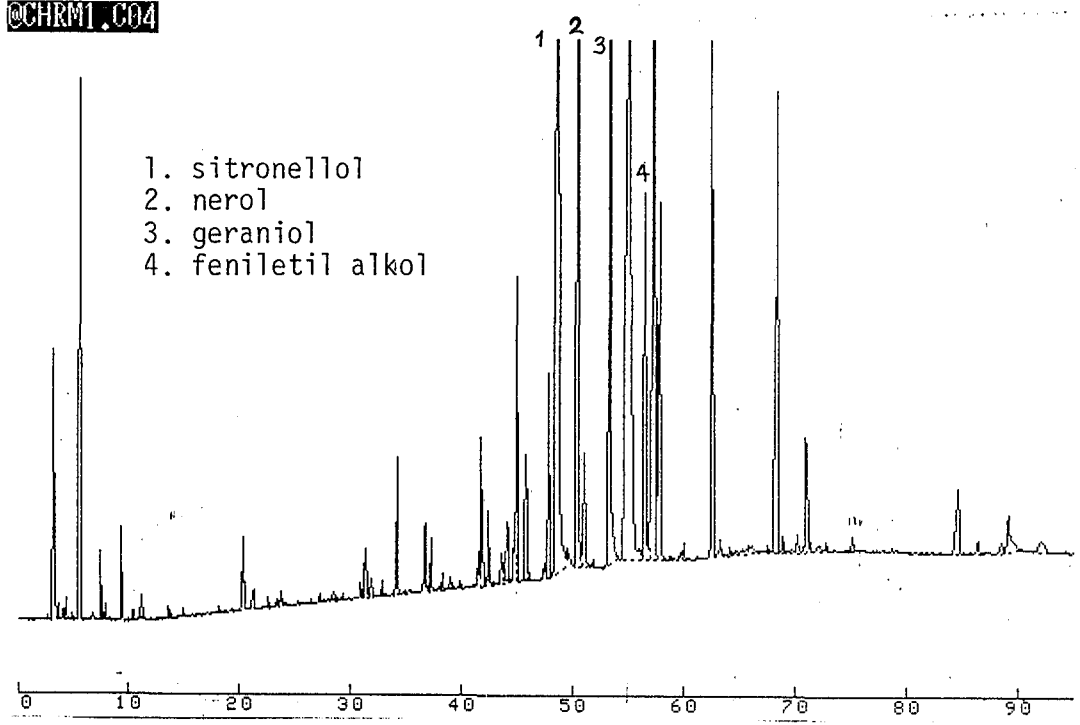
## A. Gül Yağlarının Gaz Kromatogramları



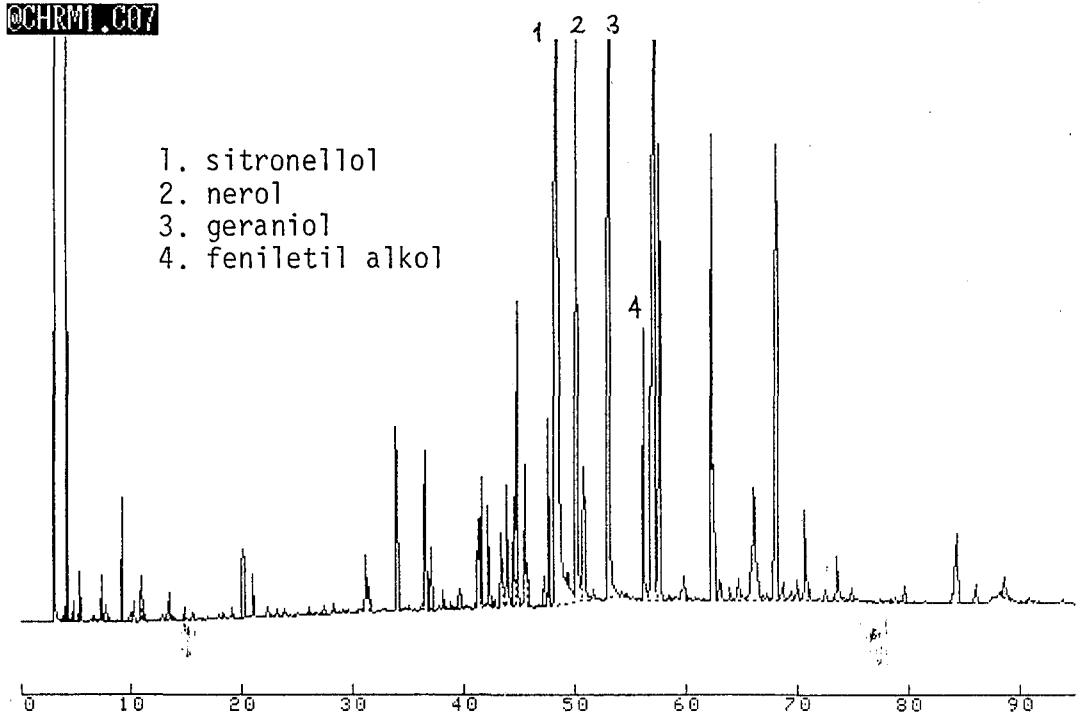
Şekil 2.14 Gülbirlik 1986 Ürünü Gül Yağı Kromatogramı.



Şekil 2.15 Gülbirlik 1987 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.

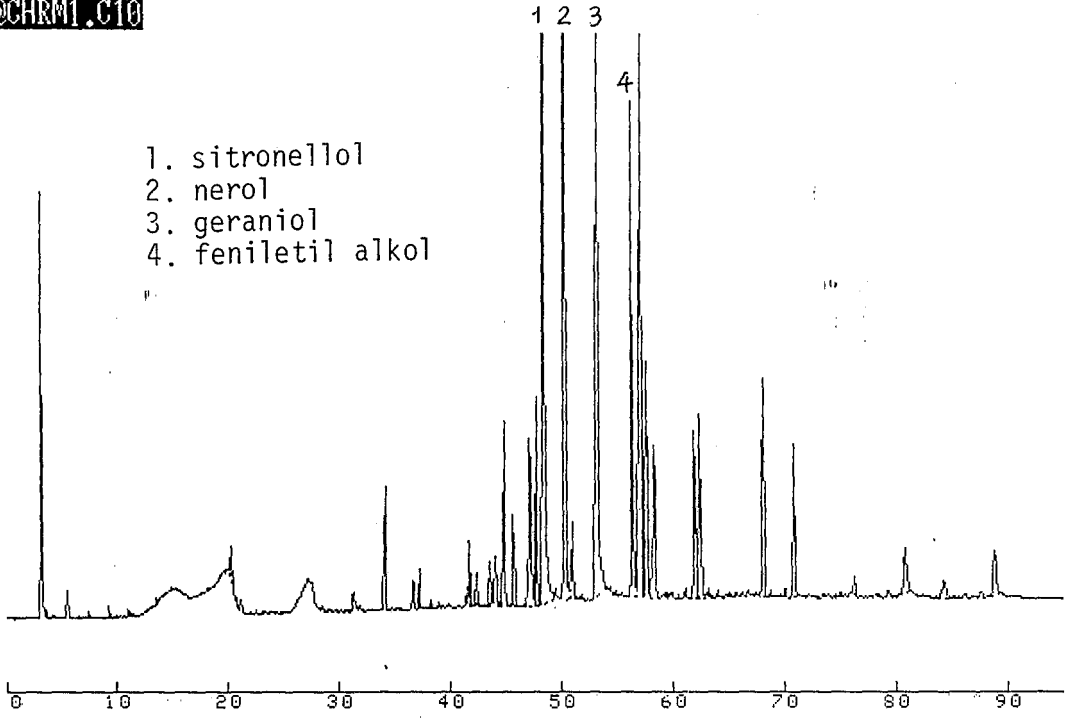


Şekil 2.16 Z.Konur 1987 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.



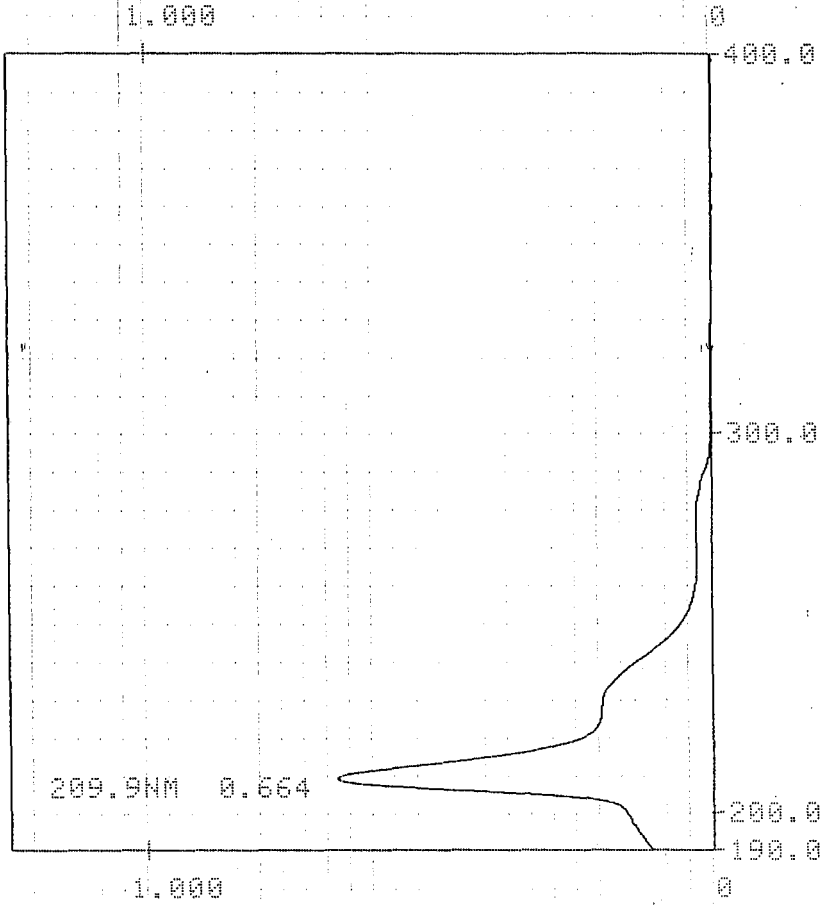
Şekil 2.17 E.Erçetin 1987 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.

@CHRM1.C10

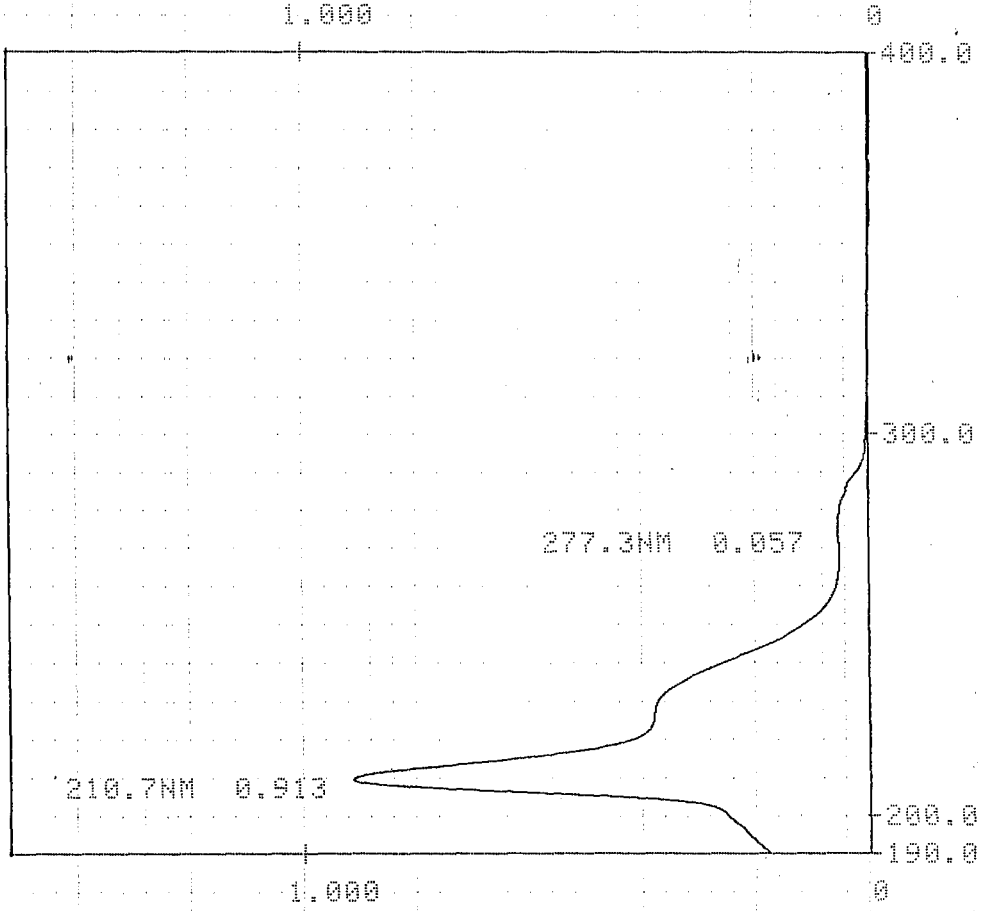


Şekil 2.18 Köylü Üretimi 1987 Ürünü Gül Yağının Gaz Kromatogramı.

## B. Gül Yağlarının UV Spektrumları

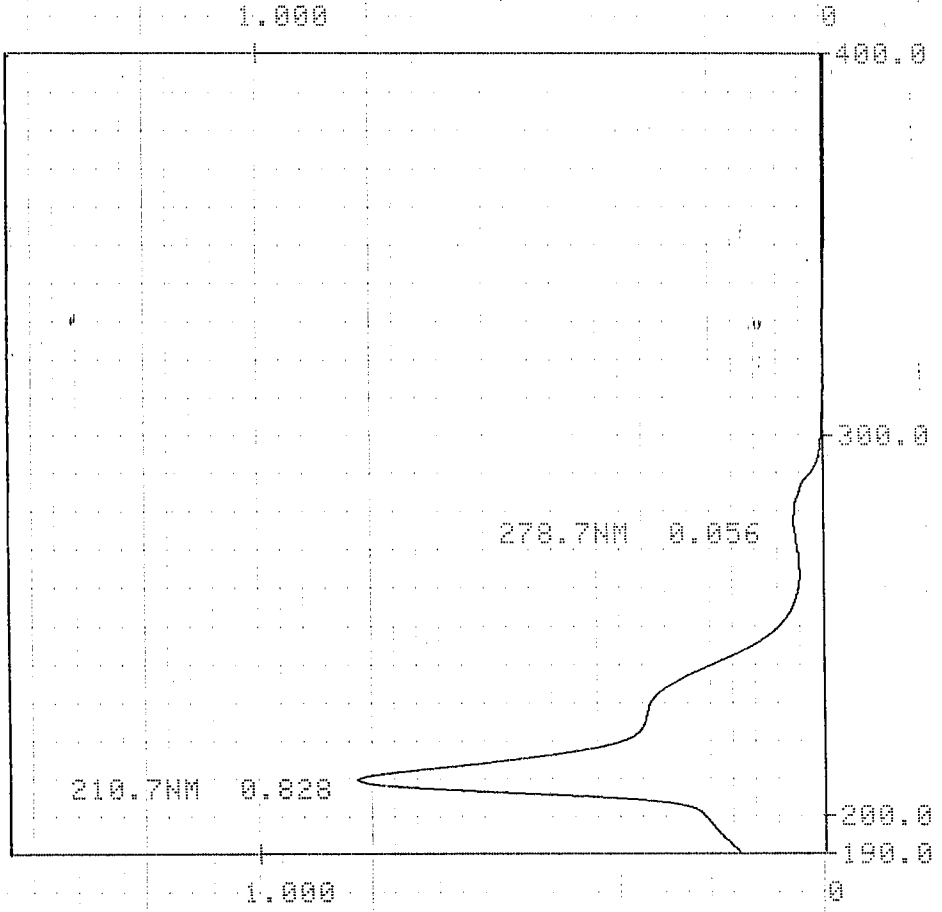


Şekil 2.19 Gülbirlik 1986 Ürünü Gül Yağının UV Spektrumu.

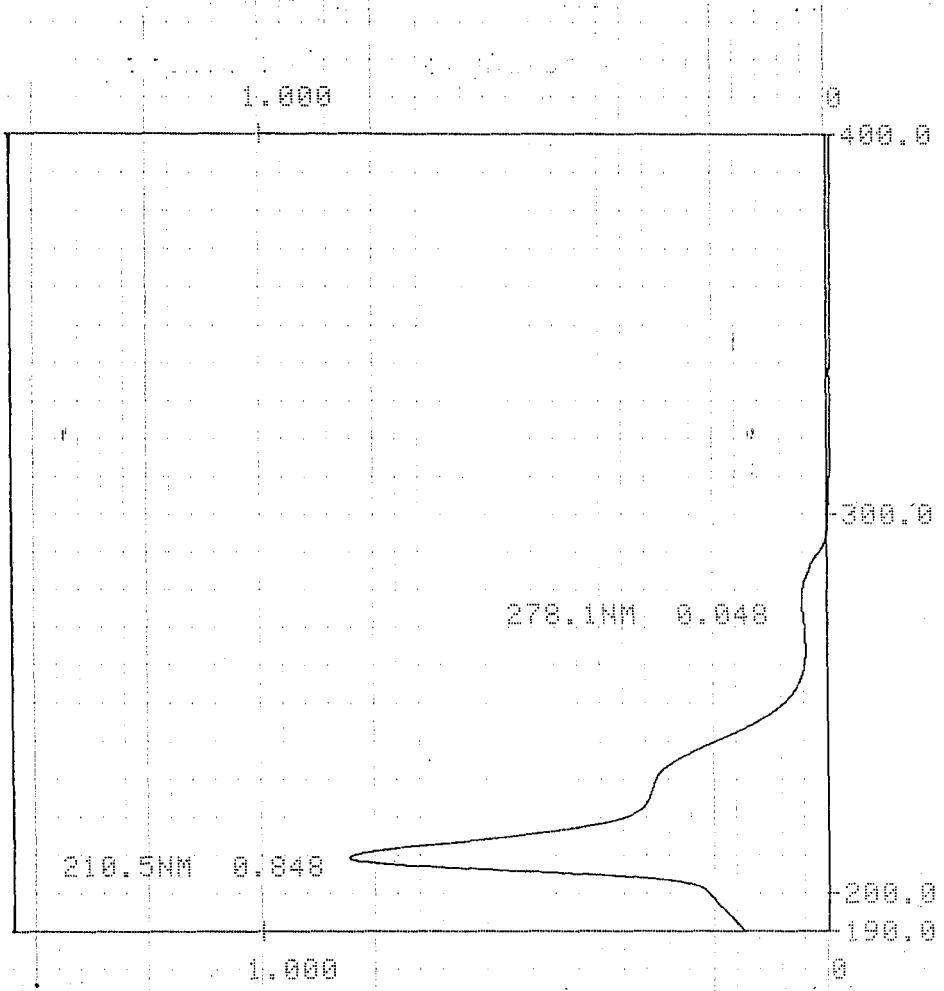


Şekil 2.20 Gülbirlik 1987 ürünü Gül Yağının UV Spektrumu.

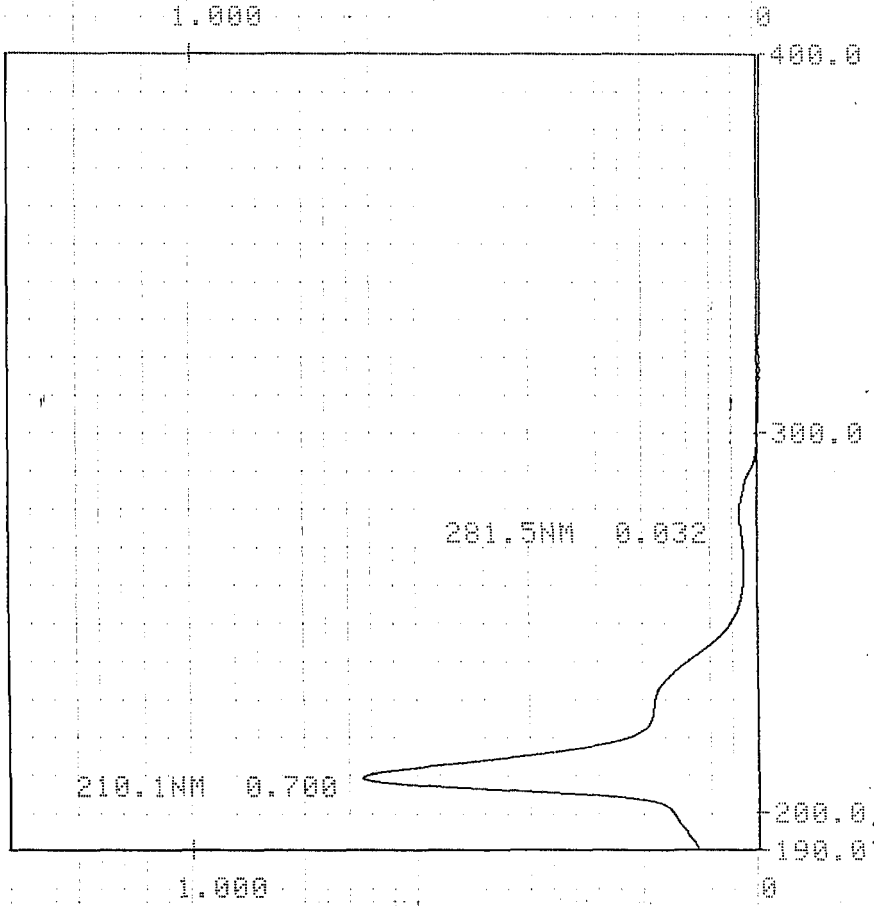




Şekil 2.21 Z.Konur 1987 Ürünü Gül Yağının UV Spektrumu.

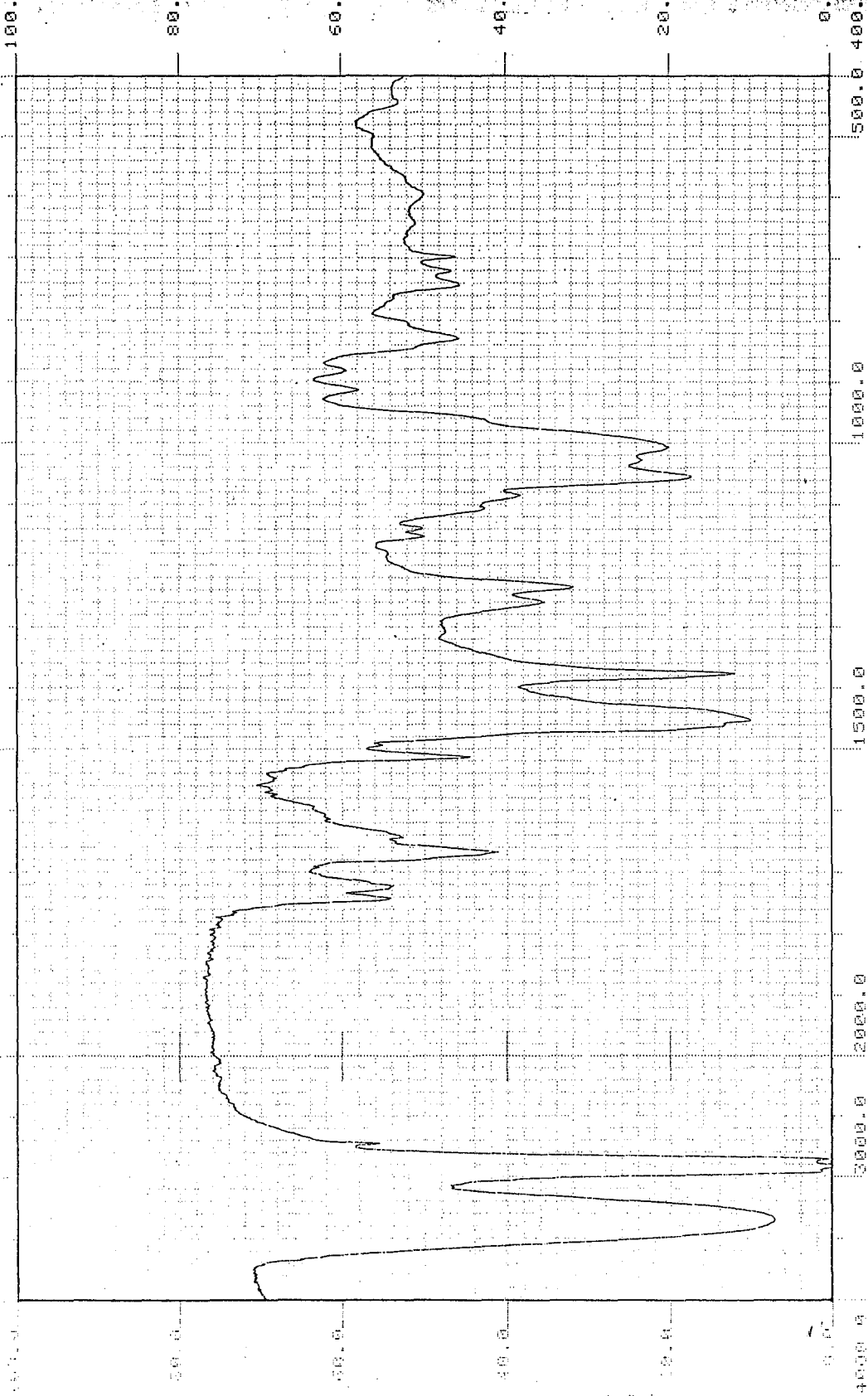


Şekil 2.22 E.Erçetin 1987 Ürünü Gül Yağının UV Spektrumu.

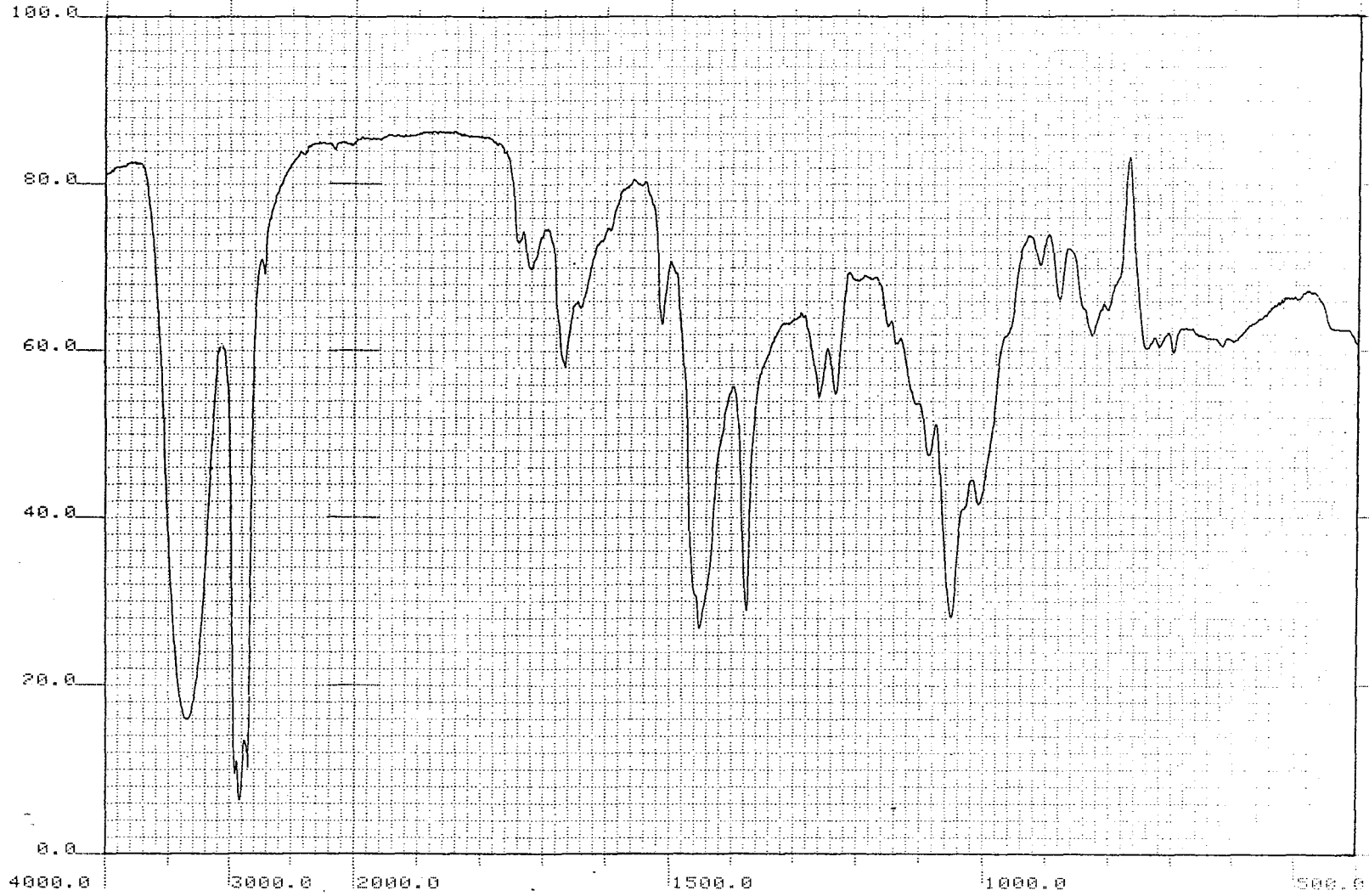


Şekil 2.23 Köylü Üretimi 1987 Ürünü Gül Yağının UV Spektrumu

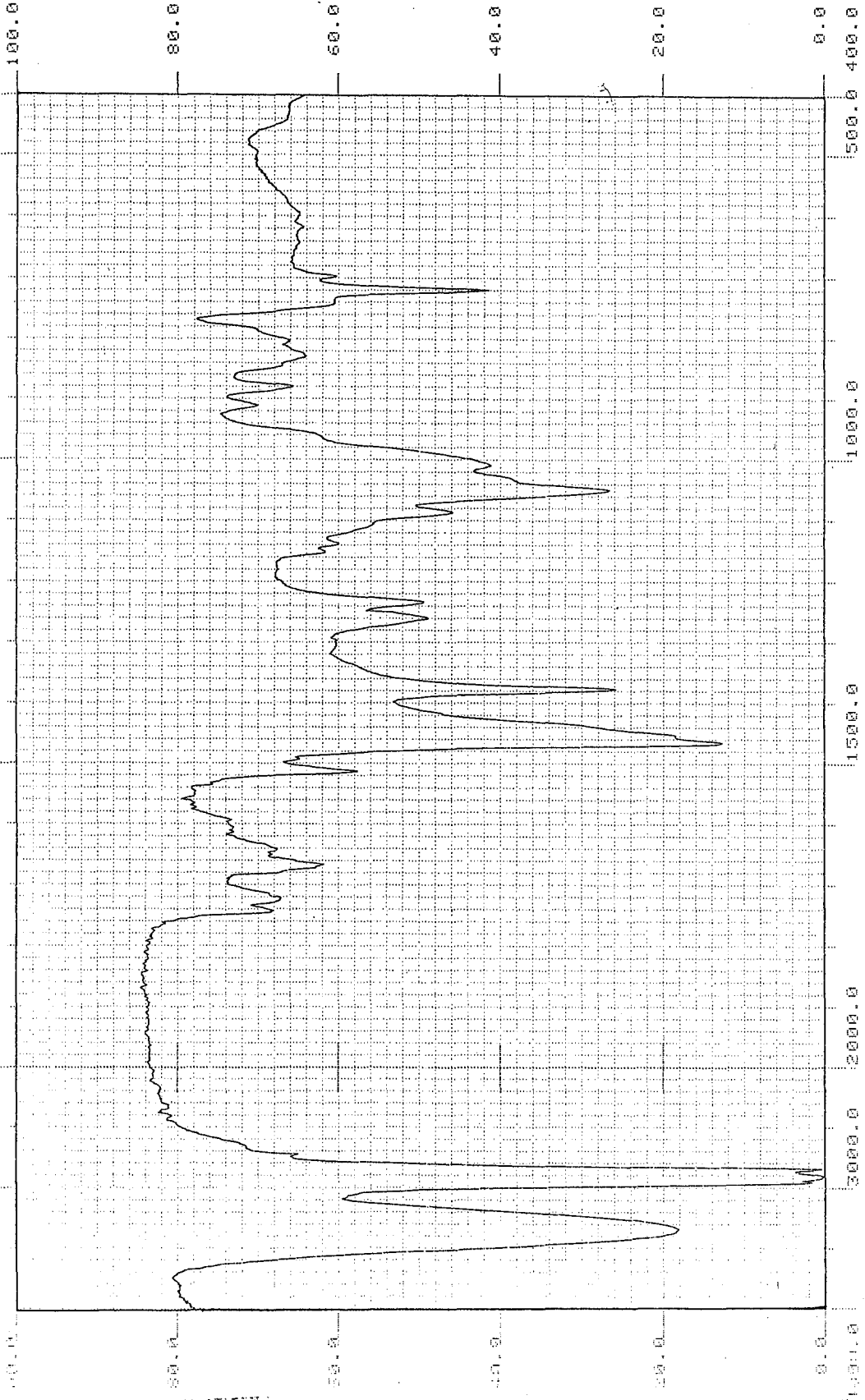
## C. Gül Yağlarının IR Spektrumları



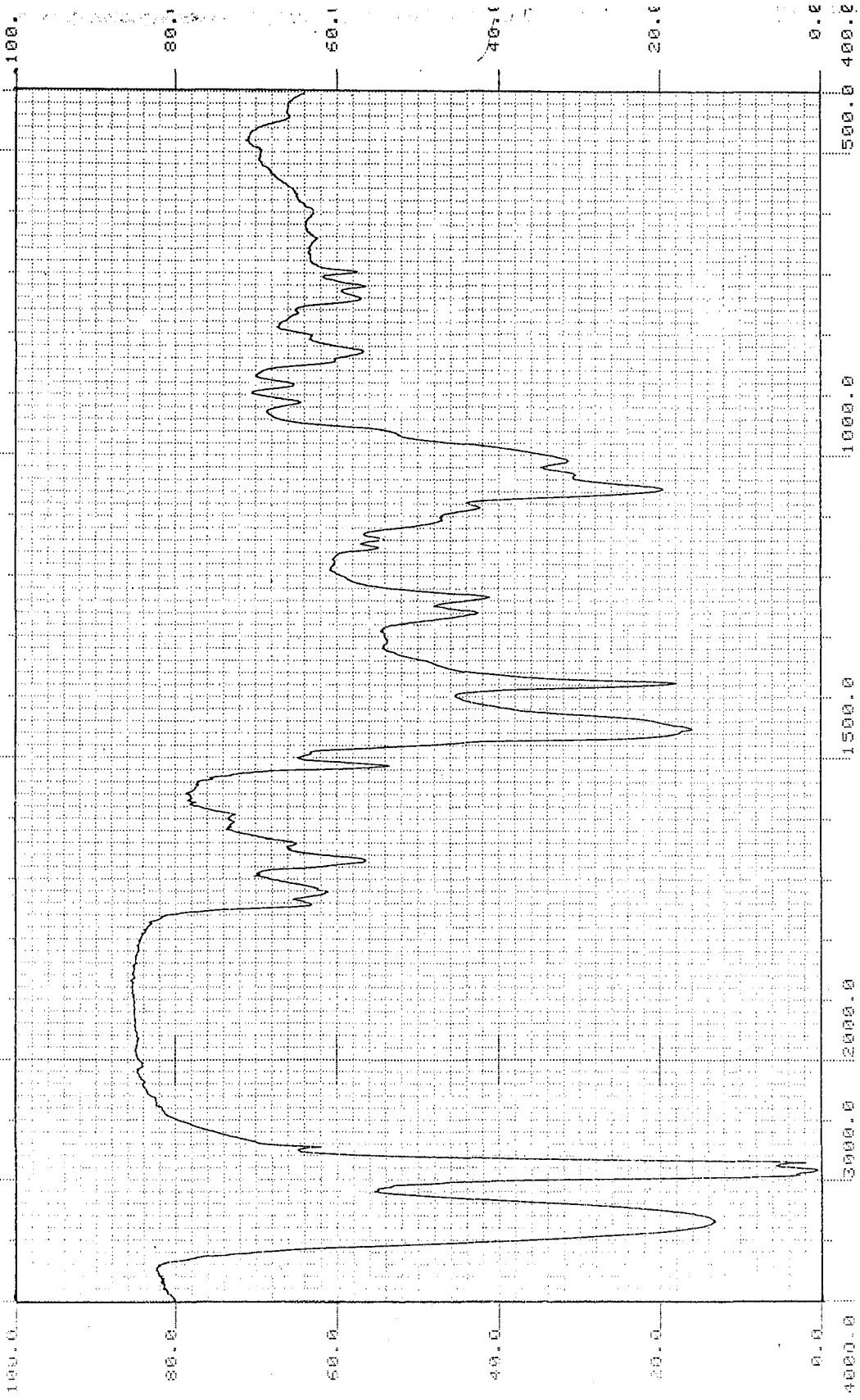
Şekil 2.24 Gülbirlik 1986 Ürünü Gül Yağının IR Spektrumu.



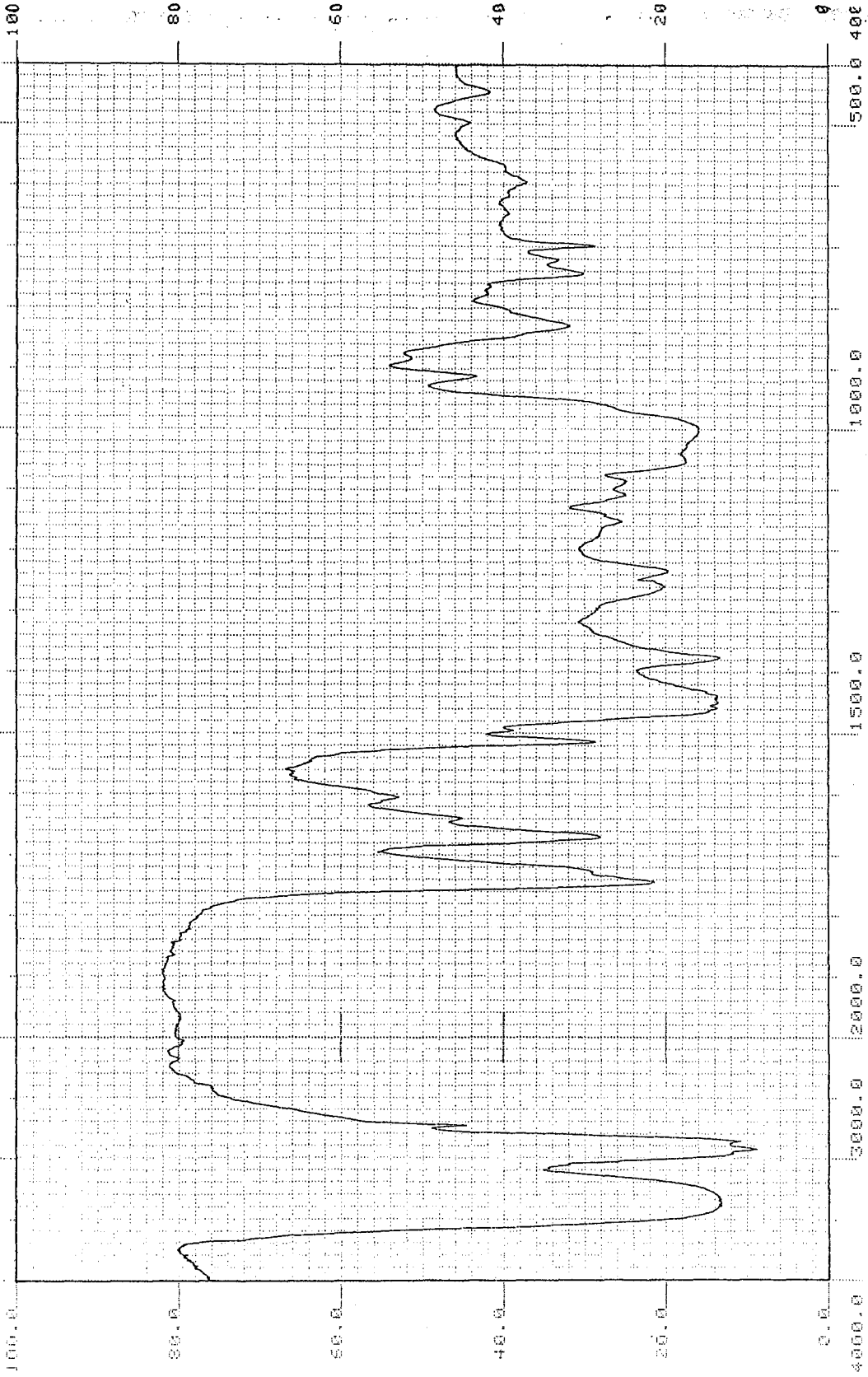
Şekil 2.25 Gülbirlik 1987 Ürünü Gül Yağının IR Spektrumu.



Şekil 2.26 Z. Konur 1987 Ürünü Gül Yağı'nın IR Spektrumu.



Şekil 2.27 E.Erçetin 1987 Ürünü Gül Yağının IR Spektrumu.



Şekil 2.28 Köylü Üretimi 1987 Ürünü Gül Yağının IR Spektrumu.



Tablo 2.5 Gül Yağlarının Fiziko.-kimyasal Özellikleri.

	$d^{25}$	$[n]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{15}$	Erime noktası (°C)	Eterdeki Çözünürlük	Tartımla bulunan stearopten %
Gülbirlik (1986)	0.9388	1.463	-6 <sup>0</sup> .51	20.0	Çözünür	24.46
Gülbirlik (1987)	0.8367	1.459	-6 <sup>0</sup> .95	19.9	Çözünür	24.95
Z.Konur (1987)	0.9388	1.456	-6 <sup>0</sup> .11	20.5	Çözünür	31.10
E.Erçetin (1987)	0.8461	1.460	-6 <sup>0</sup> .17	19.9	Çözünür	30.2
Köylü Gül Yağı (1987)	0.9388	1.474	-4 <sup>0</sup> .58	20.1	Çözünür	20.98

Gülbirlik 1987 ürünü gül yağı üzerinde yapılan asit sayısı, sabunlaşma sayısı ve ester sayısı tayininde bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Asit sayısı: 4.4

Sabunlaşma sayısı: 21.75

Ester sayısı: 17.35

Yorum:

A.Gaz Kromatografik Analiz:

a. Köylü yağındaki sitronellool miktarı (% 26.7) endüstriyel yağlara nazaran (% 30-43) daha düşük bulunurken, nerol ve geraniol miktarları daha yüksek bulunmuştur. Köylü yağında nerol miktarı % 9.7 iken, endüstriyel yağlarda bu oran % 4.7-5.8, geraniol miktarı % 24 gibi yüksek bir değer iken, endüstriyel yağlarda bu oran % 8.5-10-9 arasında bulunmuştur. Feniletıl alkol miktarıda köylü yağında (% 3.5), endüstriyel yağlara (% 1.2-1.7) nazaran daha yüksek bulunmuştur.

b. Endüstriyel yağların bileşimlerinin birbirine yakın oluşu ve köylü yağından farklı kompozisyona sahip olmaları distilasyon tekniğinin farklılığıyla izah edilebilir.

c. Stearopten miktarı tüm yağlarda birbirine yakın değerler olarak bulunmuştur (% 15.5-19.8).

d. Sy. 49 daki Tablo 1.7'de verilen değerlerle karşılaştırıldığında yapılan analiz sonuçları ile büyük bir benzerlik göze çarpmaktadır. Tablo 2.6'da yüzde feniletıl alkol ve sitronellool/geraniol oranlarına göre hazırlanmış bir tablo verilmektedir.

Tablo 2.6 Yağlarda % feniletıl alkol ve sitronelloı/geranıol oranları

Bileşikler	Bulgaristan Gül Yağı	Türk Gül Yağı	Köylü Gül Yağı	Gülbirlik 1986	Gülbirlik 1987	Z.Konur 1987	E.Ercetin 1987	Köylü Gül Yağı 1987
sitronelloı geranıol oranı	1.8	3.79	1.07	2.48	4.12	2.82	4.84	1.10
feniletıl alkol oranı	1.45	1.88	0.24	1.54	1.18	1.68	1.19	3.45

Bu tablodan, gül yağı örneklerindeki sitronellool geraniol oranından hareketle Türk ve Bulgar gül yağları arasındaki fark açıkça görülmektedir. Türk köylü gül yağında bu oran Bulgar gül yağındaki değerlere yaklaşmaktadır.

B. UV Spektroskopik analiz sonuçları yağlar arasındaki farkı açık şekilde göstermemektedir.

C. IR spektroskopik analiz sonuçları köylü yağı ile endüstriyel yağlar arasındaki farkı açıkça göstermektedir. Köylü gül yağında 1670 ve 1740  $\text{cm}^{-1}$  de görülen iki kuvvetli pik diğer yağlarda daha zayıftır. Endüstriyel yağlarda 1050  $\text{cm}^{-1}$  de görülen kuvvetli pik ise köylü yağında daha zayıftır.

Bunlar haricinde Konur gül yağında 720  $\text{cm}^{-1}$  de görülen orta kuvvetle pike diğer yağlarda rastlanmamaktadır. Yağın gaz kromatografik analizinde RT 54.947 de görülen kuvvetli pik (% 11.842) diğer gül yağı örneklerinde görülmemektedir. Bu pikin diğer yağlarda bulunmamasının sebebi anlaşılamamıştır.

#### D. Diğer analizler

a. Stearopten miktarı: Gravimetrik usulle yapılan miktar tayininde en düşük değer % 21 ile köylü gül yağında, en yüksek değer ise Konur gül yağında (% 31.1) gözlenmiştir. Erçetin gül yağındaki değer (% 30.2) Konur gül yağındaki değere yakın bulunmuştur.

b. Kırılma indisi: Tüm yağlarda bu değer 1.456 ile 1.474 arasında bulunmuştur. Bu değer normal sınırlar içindedir (Bk.Tablo 1.8)

c. Optik çevirme: 15°C de yapılan ölçümlerde köylü yağı için -4.58 değeri bulunurken, endüstriyel yağlar için bu değer -6.0-11 ile

-6<sup>0</sup>.95 arasında bulunmuştur. Yüksek değerler Gülbirliğin 1986 ve 1987 değerlerinde gözlenmiştir.

d. Yoğunluk: 25<sup>0</sup>C de yapılan ölçümlerde 0.9388 arası değerler bulunmuştur. Erçetin ve Gülbirlik 87 yağlarında bu değer sırasıyla 0.8461 ve 0.8367 iken, Konur, Köylü ve Gülbirlik 1986 mahsulünde 0.9388 olarak bulunmuştur. Tablo 1.8'e göre 30<sup>0</sup>C de yapılan ölçüm değerleriyle karşılaştırıldığında Türk ve Bulgar gül yağları için 0.8480 ile 0.8695 arası bir değer verilirken Hindistan gül yağından bu değer 0.917 olarak verilmektedir.

f. Erime noktası tayini: Tüm yağ örnekleri 19.9-20.5<sup>0</sup>C arası erimişlerdir. Sadece Konur örneğinde erime noktası (20.5<sup>0</sup>C) biraz yüksek bulunmuşsa da ticari gül yağı için verilen 15-24<sup>0</sup>C arasındaki sınıra girmektedir.

g. Gülbirlik 1987 ürünü gül yağı örneği üzerinde yapılan asit sayısı, sabunlaşma sayısı ve ester sayısı tayinlerinin sonuçları Bulgar gül yağı için Tablo 1.8'de verilen değerlerle karşılaştırıldığında tüm değerler üst sınırın üzerinde bulunmuştur. Bilhassa asit sayısının üst sınır olan 3.8'in üzerinde (4.4) bulunması üretim şartlarının yeniden gözden geçirilmesi gereğini düşündürmektedir. Çünkü yüksek asit oranı fermente güllerin işlemeden kaynaklanmış olabilir.

#### 2.4. Sonuç - Tartışma:

Bu çalışma sonunda elde edilen sonuçlar ışığında tesbit ettiğim önemli noktalar şunlardır:

1. Gül çiçeklerinin hasattan sonra en kısa zamanda işlenmesinin gerekli olduğu, aksi takdirde uzun süreli bekleme sonunda fermentasyon sonucu bozulma meydana gelecektir.

2. Taze ve fermente çiçeklerden elde edilen uçucu yağ verimleri birbirine yakın olmakla beraber bileşimlerindeki farklılıklardan dolayı fermente çiçeklerden üretilen gül yağı düşük kaliteli olmaktadır. Fermentasyon süresi uzadıkça yağın kalitesi aynı oranda düşmektedir.

3. Distilasyonda taze çiçek ve sıcak su kullanılmasıyla uçucu yağ veriminde ve yağın kalitesinde artış gözlenmektedir

4. Bu çalışmada tek bir köylü üretimi gül yağı üzerinde de analizler yapılmıştır. Sitronellol/geraniol oranı yönünden Bulgar gül yağına benzerlik gösterdiği saptanmıştır. Köylü gül yağı açık ateşte kaynama yoluyla distile edildiği için yağ kalitesinin endüstriyel üründen daha düşük olması beklenmekteyken, elde edilen bu sonuç düşündürmüştür. Akla gelen bir soru köylü gül yağı üretiminde açıklanmayan özel bir tekniğin kullanılıp kullanılmadığıdır. Bu konunun detaylı şekilde incelenmesinin gerektiği kanaatindeyim.

5. Benzer toprak ve iklim şartlarına sahip olmasına rağmen Türk ve Bulgar gül yağları arasındaki farkın neden kaynaklandığının tesbiti ayrı bir araştırma konusu oluşturabilir.

## ÖZET

Türkiye'nin önemli ve yüksek ekonomik değere <sup>hazır</sup> ~~hazır~~ bir ürünü olan gül yağının endüstriyel üretim şartlarını ve kalitesini ortaya koymak amacıyla çalışmalar yapılmıştır.

Taze ve fermente güller kullanılarak yapılan laboratuvar ve endüstriyel çapta hidrodistilasyon işlemleri sonucu elde edilen gül yağlarının yağ verimleri hesaplanmış ve gaz kromatografik analizleri yapıp değerlendirilmiştir. Kullanılan suyun ısısının distilasyon sürecine ve yağ verimine etkisi incelenmiştir.

Muhtelif firmaların 1987 yılı mahsulü gül yağı örnekleri üzerinde karşılaştırmalı analizler yapılmıştır.

## SUMMARY

This research has been conducted to investigate industrial processing conditions and the quality of rose oil which is an important product of Turkey having high economic value.

Rose oil obtained from fresh and fermented roses at laboratory and industrial scale by hydrodistillation were evaluated by gas chromatographic analyses and their yields were calculated. The effect of water temperature, time of distillation and yield of oil have also been worked out.

Comparative analyses of Turkish rose oils produced in 1987 by various companies are also reported.



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her türlü araştırma imkanını sağlayan, danışmanlığımla üstlenerek yapıcı eleştirileri ile tezimi yönlendiren, yakın ilgi ve desteğini hiç bir zaman esirgemeyen değerli tez yöneticim ve Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezi Müdürü Prof.Dr. Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Sağladıkları imkanlar ve yardımları için Fakülte dekanımız Prof.Dr. İhsan SARIKARDAŞOĞLU'na,

Değerli fikirleriyle çalışmama yön veren Eczacılık Fakültesi Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr. Muzaffer TUNÇEL'e, Yrd.Doç.Dr. Neşe KIRIMER'e,

TBAM uzmanlarından Kimya Y. Müh. M.B.NARRASIMHA'ya ve Prof.Dr. Jan KARLSEN'a,

Çalışmalarım süresince yakın ilgilerini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Şeref DEMİRAYAK'a, Yard.Doç.Dr. Gülhan ZITOUNI'ye, Kim.Müh. Samiye FIÇICIOĞLU'na, ve TBAM daki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Tezi itinayla daktilo eden Güray ATKOŞAR'a,

Sonsuz maddi, manevi desteklerinden ve anlayışından dolayı eşim Adnan KURKÇUOĞLU'na ve aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZGEÇMİŞ

1961 yılında İzmit'te doğdum. İlk, Orta ve Lise tahsilimi Eskişehir'de Adalet İlkokulu, Fatih Sultan Mehmet İlkokulu ve H. Süleyman Çakır Kız Lisesi'nde tamamladım. 1982 yılında Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun olduktan sonra 1984 yılında Malatya Turan Emeksiz Lisesi'nde Kimya ve İngilizce öğretmenliği yaptım. 1985 yılında Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezinde göreve başladım ve aynı yıl Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmakognози Anabilim Dalında yüksek lisans programına katıldım. Halen Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezinde görevime devam etmekteyim.

## KAYNAKLAR

1. Gülcülük, T.C. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Isparta İl Müdürlüğü-Gülbirlik Gül, Gül Yağı ve Yağlı Tohumlar Tarım Satış Kooperatifleri Birliği, Isparta (1987).
2. A.Gürgen, Ankara Yüksek Ziraat Enstitüsü Dergisi 6 (2) 201, 304-307 (1956).
3. T.Baytop, Türkiye'nin Tıbbi ve Zehirli Bitkileri, İstanbul (1963).
4. T.Baytop, Türk Eczacılık Tarihi İstanbul (1985).
5. E.Guenther, The Essential Oils, Robert E.Krieger Publishing Company Malabar, Florida Cilt 5, 3-38 (1952).
6. J.Garnero, G.Guichard, P.Buil, Parfums, Cosmetiques, Aromes, (8) 33-46 (1976).
7. B.M.Lawrence, Essential Oils, Allured Publishing Corporation, U.S.A. (1979).
8. G.Igolen, Riv Ital.Essenze-Profumi, Piate Offic, Aromi-Saponi, Cosmet-Aerosol, 98 (7) 397-408 (1966).
9. T.Baytop, Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi, İstanbul (1984).
10. T.Baytop, Tıbbi Bitkilerin Yetiştirilmesi ile İlgili Bazı Teşvik Uygulamaları, VI. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı Bildiri Kitabı, Ankara (1986).
11. P.H.Davis, Flora of Turkey and The East Aegean Island, Cilt 4 106-128 Edinburg (1972).
12. H.Kayacık, Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, İ.Ü. Orman Fak.Yay.134, Cilt 3, 29 (1986).
13. V.Petkov, Modern Phytotherapy, Sofya 182-184 (1982).

14. M.Tanker, N.Tanker, Farmakognozi, Cilt 2, İstanbul (1976).
15. Isparta Gülbirlik Yetkilileri, özel görüşmeler, Eskişehir (1988).
16. R.N.Shreve, Joseph, A.Brink, J.R., çev. A.İ.Çataltaş, Kimyasal Proses Endüstrileri-2, İstanbul (1985).
17. G.S.Ranade, Indian Perfumer, 24 (2) 49-56 (1980).
18. D.Ivanov, Chr.Ivanov, Compt.rend.acad. Bulgare 6 (3) 13-16 (1953).
19. D.Ivanov, Kh.Ivanov, N.Marekov, I.I. Ognyanov, Acta.Chim.Acad.Sci.Hung. 14, 163-71 (1958), CA 52: 14971 a (1958).
20. C.K.Atal, B.M.Kapur, Cultivation and Utilization of Aromatic plants, India, 538-544 (1982).
21. M.P.Alexander, C.K.Sharma, J.V.R.Bhupal Rao, S.S.Negi, Indian Perfumer, 21 (2) 25-58 (1977).
22. A.Baytop, Farmasötik Botanik, İstanbul, 210,326 (1983).
23. A.Berk, Esanslar, İstanbul (1953).
24. T.Baytop, Farmakognozi-I, İstanbul, 156-163 (1980).
25. H.Ahterdjiev, Farmakognoziya, Sofya, 294-296 (1979).
26. T.Baytop, Farmakognozi II, İstanbul, 140-142 (1972).
27. S.Yalçın, Türkiye'de Uçucu Yağların Üretimi ve Dış Pazarlama İmkanları, IGEME Ankara 27-32 (1988).
28. G.Trease, W.C.Evans, Pharmacognosy, Bailliere Tindal, London, 411 (1978).
29. Essential Oils and Oleoresins, ITC Unctad/Gatt, Geneva 43-44 (1986).
30. M.R.Narayana, Indian Perfumer, 13 (2) 46-7 (1969).
31. W.A.Pocher, Perfumer, Cosmetics and Soaps, cilt 2, 166-192 (1984).
32. E.V.Georgiev, L.G.Kupenov, G.P.Ganchev, B.G.Kolovska, Hiv.Ital. Essenze, Profumi, Piante off Aromi, Saponi, Cosmet, aerosol 54 (6) 4222-4 (1972, CA 78: 20107 d (1973).

33. K.M.Sethi, M.L.Mahashwari, R.Gupta, Indian Perfumer 29 (3-4) 187-192 (1985).
34. A.P.Kahol, K.K. Aggarwal, Indian Perfumer 27 (2) 137-142 (1983).
35. A.P.Kahol, Indian Perfumer, 29 (1-2) 37-42 (1985).
36. Annual Report Central Institute of Medicinal and Aromatic Plants, Lucknow 47-48 (1987).
37. Y.R.Naves, Mfg.Chemist, 26, 101-3 (1955), CA 49:9889 h (1955).
38. N.V.Sergeeva, Z.I.Sivderskaya, M.N.Shershnev, A.A.Desyatnik, A.G. Russa, I.P.Dragalin, P.L.Cheban, P.F.Vlad, Izv.Akad.Nauk mold.SSR., Ser.Biol.Khim.Nauk (6), 77-9 (1981), CA 96: 129563 x (1982).
39. Mustafa Gürkan Gülhanesi yetkilileri, özel görüşmeler, Isparta(1988).
40. S.Kapetanović, S.Djugumović, S.Ramic, Parfums, Cosmet, Aromes 56, 77-8 (1984).
41. J.Herbertz, Naturwiss, Unterr., Phys./Chem./Biol., 22 (6) 255-8 (1974).
42. W.M.Staikov, G.D.Zolotovitch, Riv.Ital.Essenze Profomi, Piante Offic. Oil.Vegetali-Saponi 43, 547-9 (1961), CA 62: 2663 f (1965).
43. D.Ivanov, Chr.Ivanov, N.Marecov, II. Ognyanov, Annuaire.Univ. Sofia 48 Fac.sci.phys. et math., Livre 3 pt 1, 37-52 (1953-54).
44. D.Ivanov, Chr.Ivanov, II. Ognyanov, Compt.rend.acad. Bulgare 6 (3) 25-28 (1953).
45. D.Ovanov, Chr.Ovanov, N.Marecov, II. Ognyanov, Comp.rend.acad. Bulgare 6 (3) 21-24 (1953), CA 49: 5782 g (1955).
46. K.Karamanoğlu, Farmasötik Botanik, Ankara (1977).
47. R.Hegnauer, Chemotaxonomie der Pflanzen Birkhauser Verlag Basel and Stuttgart, Cilt 6, 111 (1973).

48. F.Bucellato, Perfum.Flavor, 5 (2) 29-32 (1980).
49. O.Anac, Perfum.Flavor., 9 (1) 1-14 (1984).
50. A.R.Gürgen, Commun.Fac.Sci.Univ. Ankara, Ser. B.Chem., 14 (1) 1-21 (1967).
51. A.F.Hill, Economic Botany, London (1952).
52. D.V.Banthorpe, S.A.Branch, L.Poots, W.D.Fordham, Phytochemistry 27 (3) 795-801 (1988).
53. D.V.Banthorpe, S.E.Borrow, Phytochemistry 22 (12), 2727-2728 (1983).
54. F.Üztüğ, Faydalı Bitkiler, İstanbul (1971).
55. N.Zeybek, Farmasötik Botanik, İzmir (1985).
56. Martindale, The Extra Pharmacopoeia, London (1979).
57. A.Y.Loung, Encyclopedis of Common Natural Ingredients Used in Food Drugs and Cosmetics, John Wiley and Sons. America (1980).
58. H.Ichikawa, A.Omata, S.Ashii, K.Mehara, S.Nakamura, T.Kobayaski, Y.Fujiyama, J.Sccj 21 (1) 36-42 (1987), CA 107: 1613585 (1985)
59. F.V.Wells, M.Billet, Perfumery Technology, London (1981).
60. J.A.Holtom, W.H.Hylton, The Complete Guide to Herbs, Aylesbury (1979).
61. T.Baytop, N.Tanker, Türkiye'nin Bitkisel Drog İstihali , Ankara Ün.Ecz.Fak.Mec. 2. 60-62 (1972).
62. E.Sezik, G.Tümen, A.Başaran, T.Ersöz, Türkiye'nin İhrac Ettiği ve Edebileceği Uçucu Yağlar, V. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiri Kitabı, Ankara (1987).
63. Dış Ticaret İstatistikleri-1979, Ankara (1981).
64. Dış Ticaret Yıllık İstatistikleri-1980, Ankara (1982).

65. Dış Ticaret İstatistikleri-1981, Ankara (1983).
66. Dış Ticaret İstatistikleri-1984, Ankara (1986).
67. Yayınlanmamış İstatistikî Bilgiler, İGEME, Ankara (1987).
68. Yayınlanmamış İstatistikî Bilgiler, İGEME, Ankara (1988).
69. E.Sezik, Önemli Orman Tali Ürünü-Uçucu Yağlar, I. Orman Tali Sempozyumu, Ankara (1988).
70. Chemical Marketing Reporter, Schrell Publishing Co., 5 Ocak 1987-28 Şubat 1988.