

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEFNE YAPRAKLARINDAN
SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE
ESANSİYEL YAĞ ELDESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜH. FATMA KARACA

İSTANBUL-1992

F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

**DEFNE YAPRAKLARINDAN
SÜPERKRİTİK EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ İLE
ESANSİYEL YAĞ ELDESİ**

Tez Savunma Tarihi : 16/10/1992

Tez Yöneticisi

: Doç. Dr. Zaen Bolat

Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Salih Dinçer

Doç. Dr. Zaen Bolat

Yrd. Doç. Dr. Seyfettin Ertüren

**Bu tez Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından
desteklenmiştir. (Fon Proje No: 90-A-04-08-07)**

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım için olanak sağlayan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. Salih DİNÇER'e, çalışmalarımı yöneten ve tüm aşamalarında sürekli desteğini esirgemyen Tez Hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Esen BOLAT'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışmaya, mali destek sağlayan Yıldız Üniversitesi Araştırma Fonuna (YUAF, 90-A-04-08-07); çalışmalarım sırasında devamlı ilgi ve desteğini gördüğüm arkadaşlarım Kimya Yüksek Müh. Nalan ADAŞOĞLU, Kimya Yüksek Müh. Mürsel SÖYLER'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca bana her türlü desteği sağlayan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	11
İÇİNDEKİLER.....	111
ÖZET.....	v11
SUMMARY.....	v111
TABLO LİSTESİ.....	1x
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
SEMBOLLER.....	xlv
BÖLÜM 1.....	1
1. GİRİŞ.....	2
BÖLÜM 2.....	5
2. ESANSİYEL YAĞLAR ve DEFNE ESANSİYEL YAĞI....	6
2.1. ESANSİYEL YAĞLAR.....	6
2.1.1. Genel Bilgi.....	6
2.1.2. Esansiyel Yağların Üretim Yöntemleri	7
2.1.2.1. Destilasyon.....	8
2.1.2.1.1. Su Destilasyonu	8
2.1.2.1.2. Su ve Buhar	
Destilasyonu..	9
2.1.2.1.3. Buhar Destilas-	
yonu.....	10
2.1.2.2. Soğuk Press (Ekspresyon)	11
2.1.2.3. Uçucu Çözücülerle	
Ekstraksiyon.....	12
2.1.3. Esansiyel Yağların Bileşimleri...	13
2.1.4. Esansiyel Yağların Analizi.....	13

2.1.5. Esansiyel Yağların Kullanım Alanları.....	14
2.2. DEFNE ESANSİYEL YAĞI.....	15
2.2.1. Genel Bilgi.....	15
2.2.2. Defne Esansiyel Yağının Özel- leri.....	19
2.2.3. Defne Esansiyel Yağının Kulla- nım Alanları.....	20
BÖLÜM 3.....	22
3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU.....	23
3.1. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR.....	23
3.2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN OLARAK KARBONDİOKSİT	28
3.3. SCE YÖNTEMİNİN KULLANIM ALANLARI.....	29
3.4. SCE YÖNTEMİNİN ÜSTÜNLÜKLERİ.....	32
BÖLÜM 4.....	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	35
4.1. DENEYSEL DÜZENEK.....	35
4.2. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER...	37
4.3. DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI.....	37
4.4. DENEYSEL İŞLEM.....	38
4.4.1. Süperkritik Ekstraksiyon.....	38
4.4.2. Yağ Veriminin Belirlenmesi.....	39
4.4.3. Defne Yaprığı Esansiyel Yağının Kromatografik Analizi.....	41

	<u>SAYFA NO</u>
BÖLÜM 5.....	43
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	44
5.1. TANECİK BOYUTUNUN ETKİSİ.....	45
5.2. EKSTRAKSİYON SÜRESİNİN ETKİSİ.....	45
5.3. EKSTRAKSİYON SICAKLIĞININ ETKİSİ.....	46
5.4. EKSTRAKSİYON BASINCININ ETKİSİ.....	46
5.5. GAZ KROMATOĞRAFİK ANALİZ.....	47
BÖLÜM 6.....	50
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	51
6.1. SONUÇLAR.....	51
6.2. ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	56
EK 1. STANDART ÖRNEKLERE AİT KROMATOĞRAMLAR.....	57
EK 2. DERİŞİK ETİL ALKOL-ETER-DEFNE ESANSİYEL YAĞINA AİT KROMATOĞRAMLAR.....	64
EK 3. SCE SONRASI SU DESTİLAYONUYLA ELDE EDİLEN DEFNE ESANSİYEL YAĞINA AİT KROMATOĞRAMLAR	77

ÖZET

Bu çalışmada, süperkritik ekstraksiyon yöntemi ile karbondioksit gazı kullanılarak defne yaprağından esansiyel yağ eldesi incelenmiştir.

Yağ verimini etkileyen çalışma koşulları, basınç için 80-110 atm., sıcaklık için 40-60°C, ekstraksiyon süresi için 2-6 saat ve tanecik boyutu için $-1000+560\mu$ olarak seçilmiştir.

Defne esansiyel yağının süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu deneyleri bu amaç için tasarlanmış ve yapılmış bir litre hacminde paslanmaz çelik bir otoklavda gerçekleştirilmiştir.

Ekstraksiyon öncesi ve sonrasında yapılan su destilasyonu deneylerinin sonuçları, süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile çekilen esansiyel yağın miktarı hakkında bilgi vermiştir. Ekstraksiyon parametrelerinin süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu ile elde edilen esansiyel yağın bileşimi üzerindeki etkileri ise gaz kromatografisi yöntemiyle incelenmiştir.

DeneySEL sonuçlara göre, sabit sıcaklıkta basınç arttıkça (100 atm'e kadar) yağ verimi hızla artmakta, daha sonra azalmaktadır. Ayrıca, en yüksek yağ veriminin sağlandığı optimum koşullar 40°C, 100 atm. ve 4 saat olarak saptanmıştır.

SUMMARY

In this study, the supercritical fluid extraction of essential oils from laurel leaves by employing carbondioxide was performed.

The effects of experimental parameters such as pressure, temperature, extraction period and particle size on the extraction yields were observed. The pressure, temperature, extraction period and particle size ranges used, were 80-110 atm., 40-60°C, 2-6 hours and $-1000 + 560 \mu.$, respectively.

Supercritical carbondioxide extraction of essential oil from laurel leaves was carried out in a one liter capacity stainless steel batch autoclave which was designed and manufactured for this purpose.

The water distillation of each sample was done before and after its supercritical fluid extraction to determine the amount of extracted essential oils. The effects of extraction parameters on the composition of the essential oils extraction by supercritical carbondioxide were investigated by gas chromatographic methods.

The results showed that the essential oil yield increased rapidly with the increasing pressure (until 100 atm.) at constant temperature and later decreased. The optimum conditions necessary for high essential oil yields were determined to be 40°C, 100 atm and 4 hours.

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo 2.1. Coğrafi Bölgelere Göre, Kurutulmuş Defne (Laurus Nobilis L.) Yaprak- larının Yaz Döneminde İçerdiği Ortalama Eterik Yağ Miktarları.....	17
Tablo 2.2. Coğrafi Bölgelere Göre, Kurutulmuş Defne (Laurus Nobilis L.) Yaprakla- rının İçerdiği Eterik Yağın Optimum Üretim Zamanındaki Bileşimi.....	18
Tablo 2.3. Defne Yaprığı İhracat Rakamları....	19
Tablo 2.4. Defne Esansiyel Yağının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
Tablo 3.1. Farklı Akışkan Hallerinin Fiziksel Özellikleri.....	26
Tablo 3.2. Bazı Süperkritik Çözücüler ve Kritik Özellikleri.....	27
Tablo 3.3. Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonunun Gıda Sanayindeki Uygulama Alanları.	30
Tablo 5.1. Defne Yaprığına Ait Kuru Temelde Deneyisel Olarak Elde Edilmiş Esansi- yel Yağ Verimleri.....	44
Tablo 5.2. Tanecik Boyutunun Esansiyel Yağ Ve- rimi Üzerindeki Etkisi.....	45

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 2.1. Esansiyel Yağ Eldesinde Kullanılan Su Destilasyonu Düzenegi.....	8
Şekil 2.2. Esansiyel Yağ EldesindeKullanılan Su ve Buhar Destilasyonu Düzenegi.....	10
Şekil 2.3. Esansiyel Yağ Eldesinde Kullanılan Buhar Destilasyonu Düzenegi	11
Şekil 3.1. Saf Bir Maddenin Basınç-Hacim Faz Diyagramı.....	23
Şekil 3.2. Saf Bir Maddenin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı.....	24
Şekil 3.3. Saf Bir Maddenin Yoğunluğunun Kritik Nokta Civarında Değişimi.....	25
Şekil 3.4. Süperkritik CO ₂ 'in Ekstraksiyon Seçiciliği.....	31
Şekil 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek ve Akış Şeması.....	36
Şekil 4.2. Defne Yapraklarından Esansiyel Yağ Miktarını Belirleme Düzenegi.....	39
Şekil 4.3. Gaz Kromatograf Sistemi.....	40
Şekil 5.1. Defne Yaprakları İçin Sıcaklık-Basınç-Verim İlişkisi.....	46
Şekil 5.2. Ham Defne Yaprığı Esansiyel Yağı Kromatografı.....	48

Şekil E.1.1. Standart Pinene Numunesine Ait	
Kromatogram.....	58
Şekil E.1.2. Standart 1-8 Cineole Numunesine Ait	
Kromatogram.....	59
Şekil E.1.3. Standart Terpeneole Numunesine Ait	
Kromatogram.....	60
Şekil E.1.4. Standart Terpinil Asetat Numunesine	
Ait Kromatogram.....	61
Şekil E.1.5. Standart Metil Eugenole Numunesine	
Ait Kromatogram.....	62
Şekil E.1.6. Standart Eugenole Numunesine Ait	
Kromatogram.....	63
Şekil E.2.1. Örnek 2'ye Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	65
Şekil E.2.2. Örnek 4'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	66
Şekil E.2.3. Örnek 5'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	67
Şekil E.2.4. Örnek 6'ya Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	68
Şekil E.2.5. Örnek 7'ye Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	69
Şekil E.2.6. Örnek 8'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	70
Şekil E.2.7. Örnek 9'a Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	71

Şekil E.2.8. Örnek 10'a Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	72
Şekil E.2.9. Örnek 11'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	73
Şekil E.2.10.Örnek 12'ye Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	74
Şekil E.2.11.Örnek 13'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	75
Şekil E.2.12.Örnek 14'e Ait Derişik Çözeltinin	
Kromatogramı.....	76
Şekil E.3.1. Örnek 2 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinden Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram.....	78
Şekil E.3.2. Örnek 4 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinden Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram.....	79
Şekil E.3.3. Örnek 5 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram.....	80
Şekil E.3.4. Örnek 6 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram.....	81
Şekil E.3.5. Örnek 7 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram.....	82

Şekil E.3.6. Örnek 8 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	83
Şekil E.3.7. Örnek 9 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	84
Şekil E.3.8. Örnek 10 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	85
Şekil E.3.9. Örnek 11 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	86
Şekil E.3.10. Örnek 12 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	87
Şekil E.3.11. Örnek 13 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	88
Şekil E.3.12. Örnek 14 SCE Sonucunda Yaprak İçeri- sinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram	89

SEMBOLLER

P	: Basınç
P_c	: Kritik Basınç
P_r	: İndirgenmiş Basınç
T	: Sıcaklık
T_c	: Kritik Sıcaklık
T_r	: İndirgenmiş Sıcaklık
	: Yoğunluk
ρ_c	: Kritik Yoğunluk
ρ_r	: İndirgenmiş Yoğunluk
SCE	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
SC-CO ₂	: Süperkritik Karbondioksit
T.K.Y.	: Tam Kuru Yaprak



BÖLÜM 1

1. GİRİŞ

Sanayide uygulanan temel işlemler arasında madde karışımlarını ayırma yöntemleri büyük önem taşımaktadır. Genellikle maddeler, mekanik faktörlerle, ısı yoluyla veya çözücü kullanılarak ayrılabilir. Bu üç yoldan hangisinin seçileceği, ayrılması gereken maddenin özelliklerine bağlıdır. Uygun durumlarda öncelikle mekanik faktörlerin kullanımı tercih edilir (1).

Ayrırma yöntemleri içinde destilasyon ve ekstraksiyon yaygın olarak endüstride uygulanmaktadır. Ancak düşük buhar basıncına sahip bileşenlerin, tamamen ayrılması için yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları gerektiğinden, ısıya duyarlı karışımların ayrılmasında, destilasyonun sınırlı bir şekilde kullanımı söz konusudur. Isısal bir ayırmaya dayandığından destilasyonda enerji gideri de oldukça fazladır.

Sıvı bileşenlerin kaynama noktalarının birbirine çok yakın veya ısıtma ortamına göre yüksek olması ve bir kısım bileşenlerin diğerlerinin kaynama sıcaklıklarında bozunması gibi sakıncalar nedeniyle destilasyon işleminin uygulanmadığı durumlarda, ekstraksiyon kullanılır. Ekstraksiyon işleminde de istenen ürün saf olarak elde edilemez. Özellikle gıda sanayindeki uygulamalarda organik çözücünün ekstrakte edilen üründe az dahi kalması sorun yaratabilir (2). Dolayısıyla gereken ek işlemler ekstraksiyon işleminin maliyetini artırır.

Son yıllarda ise süperkritik ekstraksiyon (SCE) yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Çözücülerin kritik sıcaklık ve basınçları üstündeki basınç ve sıcaklıklarda gerçekleşen ekstraksiyon işlemi "süperkritik ekstraksiyon" olarak bilinir (3).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, ayırmanın farklı buhar basınçlarına dayanılarak yapılan destilasyon ile moleküler yapıdan etkilenen ve çözünürlük derecesine dayanan çözücü ekstraksiyonunun çakıştığı bir prosestir.

Destilasyon ve klasik çözücü ekstraksiyon yöntemleriyle ayrılamayan veya ısıya duyarlı olan maddeler, ılımlı sıcaklıklarda SCE yöntemi ile ayrılabilir. Ayrıca, ekstraksiyon oksijensiz bir ortamda gerçekleştiğinden olumsuz reaksiyonların da önüne geçilebilir. Bu tip bir ayırma yöntemi çok karmaşıktır ve pratiğe uygulandığı zaman diğer pratik uygulamalarla ilişkili olarak ele alınmalıdır.

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda, bir karışımdaki çözünebilen komponentlerin ayrılması amacıyla, çözücülerin kritik sıcaklıkları üzerinde kendilerine has özellikleri işlenir.

Çözücüler, kritik noktaları üzerine sıkıştırıldıklarında, çözme güçlerinin çok arttığı deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu durum, bilim adamlarınca bir asırı aşkın süredir bilinmesine karşın, süperkritik akışkanların çözücü olarak kullanılmasına ilişkin gerçekçi araştırma ve geliştirme programları ancak son 30 yıldır ortaya konmaya baş-

lanmıştır. Bunun nedeni, gerekli teknoloji ve yüksek basınç cihazlarının pahalı olması ve kullanımlarının tecrübe gerektirmesidir. Ancak, geleneksel yöntemlerin maliyetinin artması, klorlu hidrokarbon çözücülerin problem yaratması süperkritik akışkanların kullanımını cazip hale getirmiştir.





BÖLÜM 2

2. ESANSİYEL YAĞLAR ve DEFNE ESANSİYEL YAĞI

2.1. ESANSİYEL YAĞLAR

2.1.1. Genel Bilgi

Esansiyel yağların eldesinde bitkilerin kullanılması, gelişmekte olan ülkelerde oldukça sık uygulanan bir yöntemdir. Esans tüketen başlıca merkezler gelişmiş ülkelerde yer almasına karşın esansların birçoğu ve büyük bir miktarı daha çok kökenlerinin olduğu ülkelerde üretilir. Ancak, esansiyel yağların bitkilerden ekstraksiyonu gelişmiş ülkelerde yapılır. Gelişmekte olan ülkelerin çoğunda bitkisel esans yağlarının üretiminde kullanılan teknoloji eskidir. Bu nedenle üretilen esanslar düşük kaliteli olmakta, ihraç edilememekte ve teknolojik özellikleri geliştirilememektedir.

Esansiyel yağlar, bitkilerin kendilerine has uçucu özellikteki bileşenleridir. Çoğu zaman "uçucu yağlar" veya "eterik yağlar" olarak da isimlendirilir. Her bir esansiyel yağın kalitatif ve kantitatif değişimleriyle kendisine has özellikleri vardır. Esansiyel yağlar, birkaç büyük moleküllü bileşenle birlikte, küçük moleküllü bileşen de içerebilir; ayrıca, 100'ün üzerinde bileşenle karmaşık bir yapı gösterebilir, hafif renklidir ve birbirlerine yakın özgül ağırlığa sahiptirler. Birçoğu oldukça dayanıklıdır ve doğal antioksidantlar içerirler.

Esansiyel yağlar, bitkinin özelliğine bağlı olarak, köklerinde (zencefil vb.), kabuk ve gövde kısmında (tarçın

vb.), yapraklarında (nane, defne vb.), tohumlarında (biber, karanfil, anason vb.), meyvelerinde (turunçgiller, çilek vb.) veya çiçeklerinde (gül, yasemin vb.) yoğun olarak bulunabilir. Ayrıca, bitkinin her tarafına dağıldığı durumlar da vardır (lavanta, kekik vb.).

2.1.2. Esansiyel Yağların Üretim Yöntemleri

Bitkisel kökenli esansiyel yağların üretiminde başlıca dört yöntem bilinir:

- a) Destilasyon,
- b) Soğuk press (expression),
- c) Çözücü ekstraksiyonu,
- d) Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon.

Bunların içinde, destilasyon en fazla kullanılan yöntemdir. Üretim yöntemi seçilirken genellikle, esansiyel yağın ısı ve su etkilerine duyarlılığı, uçuculuğu ve sudaki çözünürlüğü gibi özellikleri gözönünde bulundurulur.

Isıya dayanıklı ve suda çözünmeyen esansiyel yağlar buhar destilasyonuna uygundur. Ancak, yumru köklü bitkiler veya menekşe ve yasemin gibi bazı hassas çiçeklerin yağları buhar etkisiyle zarar gördüklerinden, çözücü ekstraksiyonuyla elde edilirler. Baharatların birçoğu, çözücü ekstraksiyonuyla yağlı reçinelerine kadar işlenebilir. Portakal ve limon gibi turunçgillerin yağları ise, ısı ve nemden çok çabuk zarar görürler. Dolayısıyla ancak soğuk press tekniğiyle elde edilebilirler.

2.1.2.1. Destilasyon

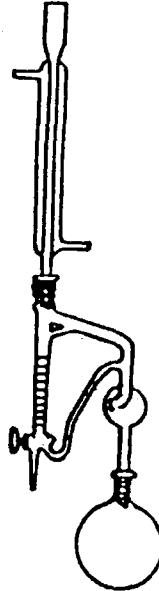
Esansiyel yağların üretiminde günümüzde en yaygın olarak kullanılan yöntem, destilasyondur. Destilasyona tabi tutulacak bitkisel hammaddeler, tohumlar için öğütücü değirmenler, yapraklar için ise kırma valsleri kullanılarak, homojen hale getirilir.

Destilasyon işlemi üç şekilde uygulanabilir:

- a) Su destilasyonu,
- b) Su ve buhar destilasyonu,
- c) Buhar destilasyonu.

2.1.2.1.1. Su Destilasyonu

Su destilasyonu basit bir yöntemdir ve bitkilerden esansiyel yağların kazanılmasında bilinen en eski işlemdir. Bu yöntem uygulandığında, madde tamamiyle daldırılmış halde veya Şekil 2.1'de de görüldüğü gibi yüzdürülerek kaynayan su ile doğrudan temas ettirilir. Bu durum, özgül ağır-



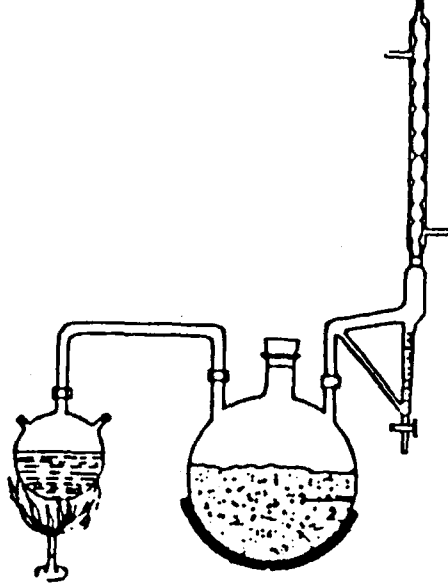
Şekil 2.1. Esansiyel Yağ Eldesinde Kullanılan Su Destilasyonu Düzenegi

lığa ve kullanılan madde miktarına bağlıdır. Esansiyel yağlar, suyun kaynatılmasıyla oluşan buharla birlikte yoğuşturucuya taşınır.

Su destilasyonunun, bitki maddesinin kaynatma kabının kızgın bölgelerine doğrudan temas etmesi nedeniyle esansiyel yağda kötü kokunun oluşması, sıcak suyun sürekli hareketinin bazen esansiyel yağın hidrolizine(çözünme)neden olması, ve işlemin yavaş olması gibi sakıncaları vardır. Ancak, belli uygulamalarda avantajları da vardır. Birbirlerine yapışarak nüfuz edilemez bir kütle haline gelmeleri engellendiğinden, güllere daima su destilasyonu uygulanır.

2.1.2.1.2. Su ve Buhar Destilasyonu

Bu yöntemde su seviyesi, bitkisel maddenin yerleştirildiği delikli ızgara ya da kazanın tabanı üzerine monte edilmiş bölmenin biraz altında tutulur. Su ısıtılarak düşük basınçlı doygun buhar haline getirilir ve bitkisel maddenin içinden geçirilerek esansiyel yağı alınır. Bitkisel madde sadece buharla temas eder (4). Bu yöntem yapraklardan (nane, defne vb.) esansiyel yağ eldesi için uygundur.

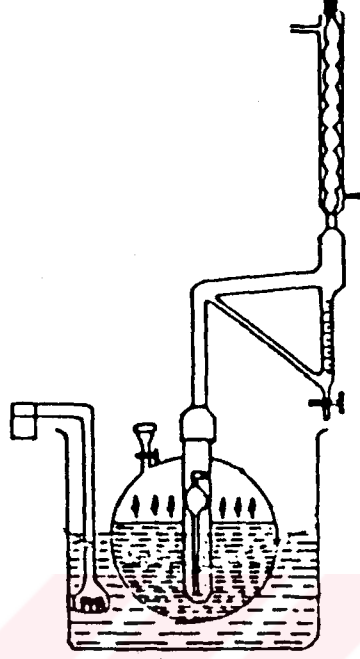


Şekil 2.2. Esansiyel Yağ Eldesinde Kullanılan Su ve Buhar Destilasyon Düzenegi

2.1.2.1.3. Buhar Destilasyonu

Buhar destilasyonu, bir tank içine yerleştirilmiş bitki yatağından kızgın buhar geçirilerek esansiyel yağların alındığı bir işlemdir. Uçucu esansiyel yağ içeren buharlar yoğunlaştırucudan geçirilir ve yoğunlaşan su, özel kaplarda karışmayan yağlardan ayrılır.

Elde edilen ham esansiyel yağlar kurutularak, filtrelenerek veya santrifüjlenerek kaliteleri yükseltilebilir ve serin, kuru, karanlık yerlerde korunurlar. Geriye kalan küspe ise, kurutularak yakıt veya gübre olarak değerlendirilebilir. Protein ve yağca zengin olan küspeler, melas gibi atıklarla tatlandırıldıktan sonra hayvan yemi olarak da kullanılabilir (5). Buhar ürün içinde kanallar meydana getirebildiğinden bu yöntem, toz haline getirilmiş bitki maddeleri için uygun değildir.



Şekil 2.3. Esansiyel Yağ Eldesinde Kullanılan Buhar Destilasyonu Düzeneği

2.1.2.2. Soğuk Press (Ekspresyon)

Bazı esansiyel yağlar, içinde bulundukları bitkisel maddelere basınç uygulanarak alınabilirler. Esansiyel yağları kabukta düzensiz olarak dağılmış oval kesecikler içinde bulunduğu turunçgil meyvelerine özellikle bu yöntem uygulanır. Elde edilen esansiyel yağlar dekantasyon, filtrasyon veya santrifüjle sudan ayrılır.

Yöntemin avantajı uygulanan sıcaklığın yüksek olmamasıdır. Dolayısıyla, elde edilen esansiyel yağın tat ve kokusunda herhangi bir olumsuz değişim meydana gelmez. Buna karşın su ile temas nedeniyle suda çözünebilen bileşenlerin kaybı yöntemin dezavantajıdır (4).

2.1.2.3. Uçucu Çözücülerle Ekstraksiyon

Yasemin, tuberoze gibi hassas çiçeklerdeki esansiyel yağlar, çözücü ekstraksiyonu ile elde edilir. Bu esansiyel yağlar, ısıya duyarlı olduklarından ve buhar destilasyonu ile gözlenemeyecek kadar az miktarda elde edilebildiklerinden, uçucu çözücüler kullanılarak ekstrakt edilirler. Baharat bitkilerindeki yağ reçineleri de çözücü ekstraksiyonu ile elde edilirler.

Ekstrakte edilecek bitki maddesi delikli kafeslerde ekstraktöre yerleştirilir. Çözücü pompalanır ve ekstraksiyon işleminin gerçekleşebilmesi için belirli bir süre beklenir. Elde edilen ekstrakt depolama tanklarına akıtılır. Yüklenen madde üç kez yıkanır. Fakir olan ikinci ve üçüncü ekstraktlar ikinci bir ekstraktörde taze hammaddeyle temas ettirilir. Elde edilen zengin ekstrakt buharlaştırıcıya gönderilir ve vakum altındaki buharlaşma işlemi sonucunda ürünle çözücü birbirinden ayrılır.

Çözücü ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler, ekstrakte edilecek esansiyel yağda başka kokuların oluşumuna neden olmamalı, düşük kaynama noktasına ve yüksek uçuculuğa sahip olmalı, bitki vaksları, pigmentler ve albüminli maddelere karşı yüksek çözücü gücüyle seçici olmalı, ucuz olmalı, saf halde kolayca bulunabilmeli ve suyla karışmamalıdır(4).

Bütün bu özelliklere sahip çözücülerin bazıları, aseton, petrol eteri veya hekzan, etil alkol, dikloretan ve benzeridir. Bazı özel uygulamalarda iki çözücü karışım ha-

linde kullanılır. Çözücü H_2SO_4 ile işleme tabi tutularak, çok küçük miktarları bile son ürünün aroma kalitesini bozmaya yetecek kükürt bileşikleri gibi safsızlıklar ortadan kaldırılır. Daha sonra çözücü uygun bir destilasyon kolonu kullanılarak saflaştırılır.

2.1.3. Esansiyel Yağların Bileşimleri

Esansiyel yağlar, temelde atomik veya moleküler düzeyde karbon, hidrojen, oksijen kısmen de azot ve kükürtten oluşmaktadır. Esansiyel yağlara esas kokuyu veren alkolik, fenolik, aldehit ve ester gruplarıdır. Ancak bileşenlerin en geniş kısmını genellikle $C_{10}H_{16}$ kapalı formülü ile gösterilen ve esansiyel yağda kötü kokuya neden olan terpenler oluşturur. Terpenler, alifatik, alisiklik, bisiklik ve trisiklik olabilir. Monoterpenler iki, sesquiterpenler üç, diterpenler dört, triterpenler ise altı izopren molekülü içerir. Esansiyel yağlarda diterpenler (C_{20}) ve daha yüksek dereceden terpenlere de nadiren rastlanır.

Terpenlerin alkolde çözünmeme özelliklerinden yararlanılarak, esansiyel yağların alkolle ekstraksiyonu ile uzaklaştırılır ve daha kaliteli olan terpensiz esansiyel yağlar elde edilir (6).

2.1.4. Esansiyel Yağların Analizi

Esansiyel yağların analizleri yapılırken;

a) Esansiyel yağ kalitesinin değerlendirilmesi ve

b) Esansiyel yağdaki bileşenlerin tanımlanması şeklinde iki amaç hedeflenir.

Esansiyel yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin saptanması oldukça önemlidir. Esansiyel yağların analiz teknikleri fizikokimyasal yöntemlere dayanır ve iki temel amacı ortaya koyar: Farklı bileşenleri miktar bakımından ayırmak (örneğin kromatografı) ve ayrılmış bileşenlerin miktarlarını saptamak (örneğin UV, IR, NMR ve kütle spektroskopisi). Bugün için önerilen yöntemler, kapiler kolon gaz kromatografisi (GC) ve yüksek basınç sıvı kromatografisidir (HPLC).

Esansiyel yağların en önemli fiziksel özellikleri; özgül ağırlık, optik çevirme, kırılma indisi, erime, donma ve kaynama noktası, renk ve çözünürlüktür. Kimyasal özellikleri ise; asid ve sabunlaşma indisi, ester içeriği, toplam alkol, aldehit ve keton içeriğidir. Esansiyel yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerine dayanılarak saflık derecesi ve kaliteleri saptanır.

2.1.5. Esansiyel Yağların Kullanım Alanları

Esansiyel yağlar, pekçok çeşit temel ve lüks tüketim mallarının tatlandırılması ve kokulandırılmasında katkı maddesi olarak geniş bir uygulama alanı bulur. En geniş kullanım alanları, parfümeri, temizlik maddeleri, gıda ve ilaç sanayileridir. Sabun ve deterjanlara, kolonya ve deodorantlara, diş macunu ve ilaçlara, gazoz ve meyve sularına, likörlere, dondurma ve pudinglere, reçellere, bisküvi ve çıtır çerezlere ortalama olarak % 0.2 düzeyinde katılırlar. Ayrıca yapıştırıcılara, boyalara, petrol ve kimya sa-

nayii ürünlerine, kauçuk ve tekstil ürünlerine hoş olmayan kokuları nedeniyle üretimleri sırasında katılırlar (7).

2.2. DEFNE ESANSİYEL YAĞI

2.2.1. Genel Bilgi

Akdeniz maki örtüsünün tanıtıcı bir bitkisi olan defnenin anavatanı Türkiye ve Balkanlar'dır. Laurecea (defnegiller) familyası Laurus cinsine ait olan defnenin üç türü mevcuttur:

- a) Laurus nobilis L.
- b) Laurus canarinsis Web.
- c) Laurus moderansis Hart.

Yurdumuzun sahil şeridinde, iç bölgelerinde ise 600-800 metreye varan yüksekliklerde doğal olarak yetişen Akdeniz defnesi (Laurus nobilis L.) genellikle ağaçcık, bazen de 10 metreye kadar boylanabilen yuvarlak tepeli sık dallı bir ağaçtır. Kışın dökülmeyen yapraklarının üst yüzü parlak koyu yeşil, alt yüzü ise donuk yeşildir ve boyları 5-12 cm arasında değişir. Taze yaprakların aromatik olmamasına karşın, defnenin meyveleri % 26 sabit yağ, % 1-4 eterik yağ içerir (8).

Ülkemizde iklim koşullarına göre defne yaprağı üretimi Haziran ayı sonu ve Temmuz ayı başında başlamakta, Eylül ayı sonu ile Ekim ayının ilk haftasına kadar sürmektedir. Yaprak üretiminde, taze, körpe ve genç sürgünlerle, yaşlı sürgünlerin yaprakları toplanmayıp, 2-3 yaşındaki sürgün-

lerin toplanması önemlidir (9).

Defne bitkisi yaprak kalitesi açısından incelenirken, ilk olarak yaprakların içerdği eterik yağın kalite ve miktarına bakılır. Bu kimyasal inceleme yanısıra, yaprak üretimini etkileyebilen bazı fiziksel nitelikler de göz önünde bulundurulur. Örneğin, iklim karakterlerinden kaynaklanan doğal kurutma yapılabilirliği, yaprakların boyutları ve kurutma ile şekil değiştirme yetisi gibi bazı fiziksel özellikler, yaprak üretimi açısından kısıtlayıcı etkenler olabilir.

Çeşitli bölgelerdeki defne yapraklarının içerdği eterik yağ miktarları yörelere göre incelenmiştir. Bildirilen sonuçlar bölge ortalamaları alınarak Tablo 2.1'de verilmektedir (10). Aralarında büyük farklar olmamasına karşın, Doğu Karadeniz, Batı ve Doğu Akdeniz bölgelerindeki defne yapraklarında daha yüksek oranda eterik yağ bulunurken, Orta ve Batı Karadeniz bölgeleri defne yapraklarında daha düşük oranda eterik yağ gözlenmiştir. Optimum üretim zamanında eterik yağın bileşiminde saptanan (10) coğrafi bölgelere göre değişimler Tablo 2.2'de verilmektedir. Tablodaki bu farklılıklar temel yapı üzerinde önemli bir etki göstermemektedir.

Tablo 2.1. Coğrafi Bölgelere Göre, Kurutulmuş Defne (Laurus Nobilis L.) Yapraklarının
Yaz Döneminde İçerdiği Ortalama Eterik Yağ Miktarları

COĞRAFI BÖLGE	HAZİRAN			TEMMUZ			AĞUSTOS		
	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Rutubet Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Rutubet Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Rutubet Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)	Eterik Yağ Miktarı (ml/100 gr oda kuru yaprak)
DOĞU KARADENİZ	2,25	9,63	2,61	3,06	7,83	3,31	3,56	8,83	3,89
ORTA KARADENİZ	1,57	8,88	1,71	3,02	8,07	3,28	2,08	11,06	2,33
BATI KARADENİZ	2,07	9,45	2,29	2,68	7,11	2,88	2,11	7,77	2,29
MARMARA	2,36	9,63	2,61	2,87	7,77	3,11	2,40	8,08	2,61
EGE	2,65	6,83	2,84	2,78	8,43	3,04	3,48	6,63	3,73
BATI AKDENİZ	3,63	8,22	3,96	4,04	7,55	4,36	4,08	7,62	4,42
DOĞU AKDENİZ	2,89	9,22	3,14	3,24	8,35	3,53	3,88	7,65	4,21

Tablo 2.2. Coğrafi Bölgelere Göre, Kurutulmuş Defne (Laurus nobilis L.) Yapraklarının İçerdiği Eterik Yağın Optimum Üretim Zamanındaki Bileşimi

Coğrafi Bölge	AYLAR	Eterik Yağ Miktarı ml/100 gr tam kuru yaprak	Eterik yağın bileşimine katılan yapısal grupların oran ve miktarları											
			Hidrokarbonlar		Alkoller		Esterler		Fenol ve Fenoller		Terpenoidler		TOPLAM	
			(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)	(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)	(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)	(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)	(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)	(%)	(ml/100 gr) (T.K.Y.)
Doğu Karadeniz	Temmuz	3,310	20,807	0,689	7,992	0,264	11,730	0,388	3,589	0,119	48,923	1,619	93,041	3,080
	Ağustos	3,890	18,781	0,730	7,846	0,305	14,830	0,577	4,252	0,165	44,798	1,743	90,507	3,521
Batı Karadeniz	Temmuz	2,880	19,484	0,446	8,685	0,198	10,779	0,247	2,752	0,063	50,882	1,165	92,562	2,120
	Ağustos	2,290	20,193	0,591	10,343	0,298	10,644	0,306	3,495	0,101	49,530	1,426	94,205	2,713
Marmara	Temmuz	3,110	19,962	0,621	10,753	0,334	9,394	0,292	3,056	0,095	50,556	1,572	93,721	2,915
	Ağustos	2,610	21,125	0,551	9,794	0,256	10,316	0,269	3,737	0,097	48,170	1,257	93,142	2,431
Ege	Temmuz	3,040	19,749	0,600	9,798	0,298	10,521	0,320	2,489	0,076	51,522	1,566	94,079	2,860
	Ağustos	3,730	16,876	0,629	9,527	0,355	9,942	0,371	3,390	0,126	53,343	1,990	93,078	3,472
Batı Akdeniz	Temmuz	4,360	15,310	0,667	10,724	0,467	12,839	0,560	2,103	0,092	50,488	2,201	91,464	3,987
	Ağustos	4,420	17,233	0,762	8,694	0,384	8,983	0,397	1,588	0,070	56,857	2,513	93,355	4,126
Doğu Akdeniz	Temmuz	3,530	18,935	0,668	9,758	0,344	12,072	0,426	3,962	0,140	50,842	1,795	95,569	3,373
	Ağustos	4,210	20,260	0,853	8,173	0,344	15,114	0,636	2,730	0,115	45,614	1,920	91,891	3,869

Türkiye'nin sahil bölgelerinde doğal olarak yetişen defne yaprağı esas olarak işlenmeden ihraç edilmektedir. 1968 yılından itibaren çeşitli miktarlarda ihraç edilen kurutulmuş defne yaprağının son yıllara ait ihracat rakamları Tablo 2.3'de verilmektedir (9). Defne yapraklarının

Tablo 2.3. Defne Yaprağı İhracat Rakamları

Yıl	Miktar (kg)	Değer (US Dolar)	Ort.Birim Fiyat (Dolar/kg)
1981	1815256	2701976	1.48
1982	1686454	2004859	1.19
1983	1989747	2209514	1.11
1984	1748935	1645393	0.94
1985	2029931	2063117	1.02
1986	2326095	2900434	1.25
1987 (Ocak-Haziran)	803383	1759486	2.19

içerdiği esansiyel yağ ekstrakt edilerek değerli bir ürün olarak ihracatı gerçekleştirilebilir.

2.2.2. Defne Esansiyel Yağının Özellikleri

Defne esansiyel yağının ana bileşenleri fenollerdir. Esansiyel yağın kalitesi genellikle, içerdiği fenol miktarı ile ölçülür. % 50-55 arasında fenol içeren yağlar kaliteli sayılır; % 55-65 arasında fenol içeren yağlar ise en kaliteli yağlardır. Esansiyel yağdaki fenol içeriği yükseldikçe optik çevirme değeri düşer, kırılma indisi ise artar.

Tablo 2.4. Defne Esansiyel Yağının Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (7,11)

Özgöl ağırlık (15°C)	:	0.91-0.94
Kırılma indisi (20°C)	:	1.460-1.477
Optik çevirme	:	-4°40' - -21° 40'
Asit sayısı	:	3
Sabunlaşma sayısı	:	13.0-36.6
Ester sayısı	:	21-25

Esansiyel yağlar alkol içinde bulanık bir şekilde çözünürler ancak, belli bir süre sonra özellikle hava ve ışığın etkisiyle çözünürlükleri azalır. Yağlarda bulunan ve bir olefinik terpen olan mirsen hava ve ışık etkisi ile çabucak polimer yapı oluşturur. Fraksiyonel destilasyon yoluyla defne yağından bu terpenin uzaklaştırılması, çözünürlüğü arttırır ve yağın kalitesi yükseltilir.

2.2.3. Defne Esansiyel Yağının Kullanım Alanları

Defnenin kullanım açısından en önemli kısmı, yaprakları ve meyveleridir. Kurutulmuş yapraklar, gıda sanayinde tatlandırıcı ve baharat olarak, özellikle balık ve et konservelerinde, zeytin depolanmasında, üzüm, incir gibi kurutulmuş meyvelerin tazeliğini ve lezzetini korumak amacıyla ambalajlamada kullanılır. Meyvelerinden elde edilen yağ ise gıda ve içki sanayinde , ilaç, kimya ve kozmetik sanayinde kullanılır. Kurutulmuş yapraklardan elde edilen esansiyel yağ, kepeği önleyici sabun ve çamaşırları yumuşak tutucu

deterjan imalinde; ayrıca, hastaları terletmede ve romatizmal hastalıkların tedavisinde haricen kullanılır (12).



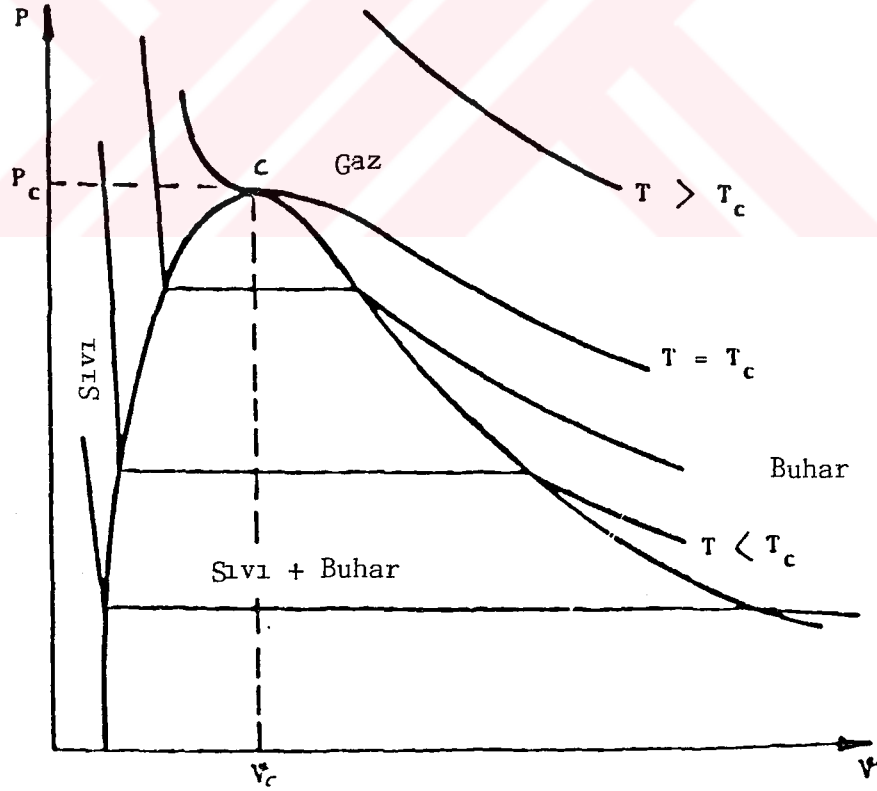


BÖLÜM 3

3. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

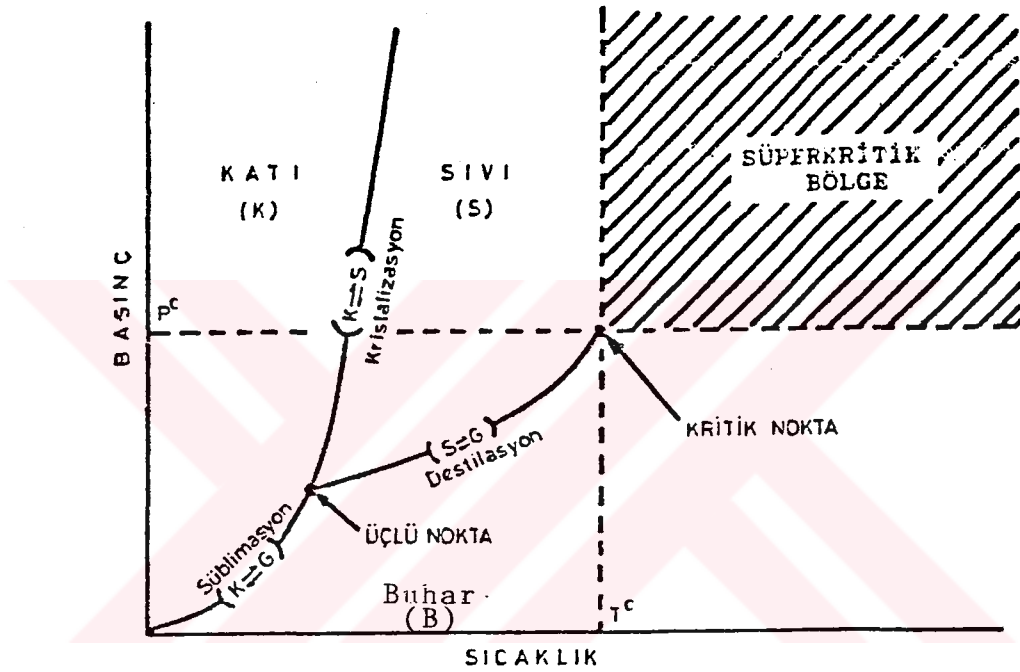
3.1. SÜPERKRİTİK AKIŞKANLAR

Homojen akışkanlar normal olarak sıvı ve gaz olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Ancak, bir noktada saf bir maddenin sıvı ve gaz fazlarının özellikleri seçilemez derecede benzerlik gösterirler. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi kritik nokta olarak adlandırılan bu noktada, sıvı ve gazın özgül hacimleri birbirine eşittir. Bu noktada artık saf madde için kritik sıcaklık (T_c), kritik basınç (P_c) ve kritik hacim (V_c) söz konusudur.



Şekil 3.1. Saf Bir Maddenin Basınç-Hacim Faz Diyagramı

Kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklarda yapılan sıkıştırılmalarda gazın sıvılaşmadığı, aynı şekilde kritik basınçtan yüksek basınçta alınan sıvı kütlesinin ısıtılması durumunda da sıcaklık ve hacmin sürekli artmasına karşın buharlaşmadıkları görülür (Şekil 3.2).

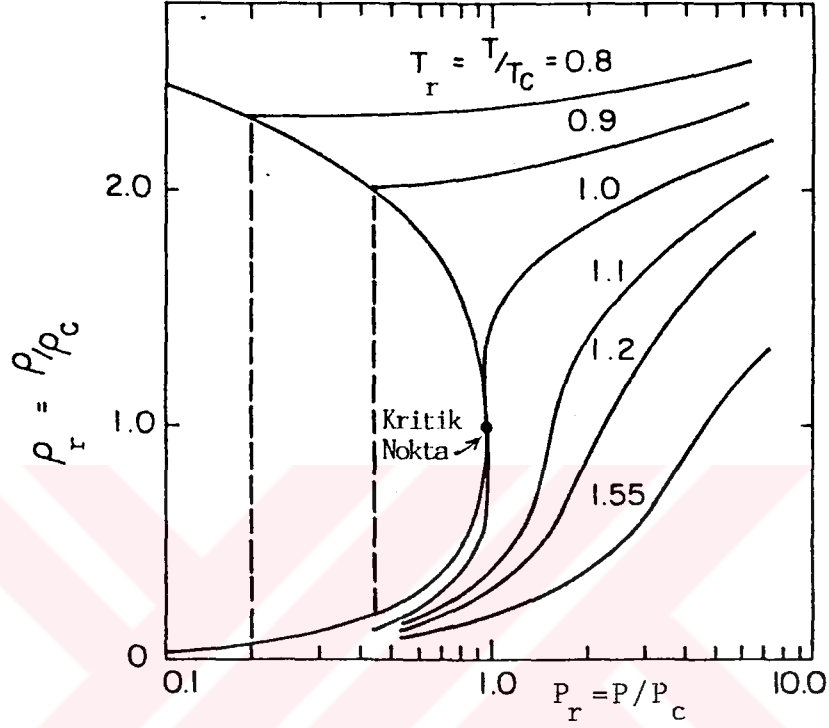


Şekil 3.2. Saf Bir Maddenin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı

Kritik sıcaklık ve kritik basınç üzerindeki bölgede sıvı ve gaz birbirinden ayırdedilemediğinden bu bölgeye "süperkritik bölge" ve bu bölgedeki saf madde için sadece "akışkan" veya "süperkritik akışkan" deyimi kullanılır.

Süperkritik akışkanlar, yüksek yoğunlukları nedeniyle, iyi bir çözücü gücüne sahiptir. Çözücü gücü sıcaklık artışıyla düşük basınçlarda azalırken, yüksek basınçlarda artar. Ancak çözücü gücü üzerinde esas etken yoğunluktur.

Süperkritik çözücü gücü belli bir sıcaklıkta yoğunlukla artar; ve aynı zamanda belli bir yoğunlukta sıcaklıkla artar (13).



Şekil 3.3. Saf Bir Maddenin Yoğunluğunun Kritik Nokta Civarında Değişimi (14)

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, indirgenmiş sıcaklığın (T_r) 0.9-1.2 aralığında ve indirgenmiş basıncın (P_r) 1.0' den büyük olduğu durumlarda, çözücünün indirgenmiş yoğunluğu (ρ_r) gazlarda görülen 0.3 değerinden, sıvılarda görülen 2.5 değerine kadar artar. Eğer sıvı benzeri ortamda çalışılacaksa, indirgenmiş basıncın 10.0 gibi yüksek değerlere çıkarılması gerekir(14).

Süperkritik akışkan, yoğunluk ve çözme gücü bakımından bir sıvı gibi davranırken, taşınım özellikleri ve sıkıştırılabilirlik açısından bir gaz gibidir. Süperkritik akışkan-

lar, sıfır yüzey gerilimine sahip olmaları dolayısıyla, mikrogözenekli bir yapıya sahip malzemelere iyi nüfuz edebilirler. Ayrıca, basınç ve sıcaklık değişimleriyle özellikleri yönlendirilebilir. Sıvı, gaz ve süperkritik çözücülerin yoğunluk, difüzyivite, viskozite gibi özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 3.1'de verilmiştir (15).

Tablo 3.1. Farklı Akışkan Hallerinin Fiziksel Özellikleri

Akışkan Hal	Yoğunluk (g/cm ³)	Difüzyivite (cm ² /s)	Viskozite(g/cms)
Gaz			
P= 1 atm., T=15-30°C	(0,6-2).10 ⁻³	0,1-0,4	(1-3).10 ⁻⁴
Sıvı			
P=1 atm., T=15-30°C	0,6-1,6	(0,2-2).10 ⁻⁵	(0,2-3).10 ⁻²
Süperkritik Akışkan			
P=P _c , T = T _c	0,2-0,5	7.10 ⁻⁴	(1-3).10 ⁻⁴
P=4P _c , T=T _c	0,4-0,9	2.10 ⁻⁴	(3-9).10 ⁻⁴

Süperkritik akışkan ekstraksiyonunda kullanılan süperkritik çözücülerin bazıları, özellikleri ile birlikte Tablo 3.2'de verilmektedir (15,16).

Tablo 3.2. Bazı Süperkritik Çözücüler ve Kritik Özellikleri

Süperkritik çözücü	Kritik Sıc. (K)	Kritik Basınç (MPa)	Kritik Yoğ. (kg/m ³)
Karbondiyoksit	304,2	7,38	468
Metan	190,6	4,60	162
Etilen	282,4	5,03	218
Klorotriflormetan	302,0	3,92	579
Etan	305,4	4,88	203
Propilen	365,0	4,62	233
Propan	369,8	4,24	217
Amonyak	405,6	11,30	235
Dietileter	467,7	3,64	265
n-Pentan	469,6	3,37	237
Aseton	508,1	4,70	278
Metanol	512,6	8,09	272
Benzen	562,1	4,89	302
Toluen	591,7	4,11	292
Piridin	620,0	5,63	312
Su	647,3	22,00	322
Ksenon	289,7	5,84	1113

İdeal bir çözücünün özellikleri genel olarak şöyle sıralanabilir:

- Yeterli çözebیلme gücüne sahip olmalı ve elde edilen ekstraktın kalitesini değiştirmemelidir, yani inert olmalıdır.

- Ekstraktan tortu ve artık bırakmadan rahatça ayrılabilmeli ve her koşulda uygulanabilir olmalıdır.

- Zehirsiz olmalı, ekonomik ve kolay sağlanmalıdır.

- Kimyasal olarak dayanıklı olmalı ve yüksek saflık derecesinde elde edilebilmelidir.

3.2. SÜPERKRİTİK AKIŞKAN OLARAK KARBONDİOKSİT

Karbondioksitin çözücü olarak kullanılmasında onu elverişli kılan belli özellikleri vardır. Düşük molekül ağırlığına sahip hidrokarbonlar ve oksijenlendirilmiş organiklerle tam olarak karıştığından, birçok organik madde için iyi bir çözücüdür. Su ile karşılıklı çözünürlüğü azdır, dolayısıyla sulu çözeltilerden organik maddelerin ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılabilir. Ancak, polar olmaması nedeniyle karbondioksit ester, alkol, aldehit ve keton ekstraksiyonunda sınırlı kalır; ayrıca, şeker, meyve asitleri, nişasta, proteinler ve mineral tuzları için iyi bir çözücü sayılmaz. Karbondioksitin çözme gücünü artırmak için karbontetraklorür veya n-hekzan gibi ikinci bir çözücü de kullanılabilir.

Karbondioksitin çözücü olarak diğer özellikleri şöyle sıralanabilir (1,2,3,17,18):

- Viskozitesi düşük, difüzyon katsayısı yüksektir,
- Isısal taşınım özellikleri çok iyidir,
- Kritik basınç ve sıcaklıkta, kullanılan cihaza ve proses teknolojisine kolaylıkla uygulanır.
- Kritik nokta civarında birçok proseste az enerji gerektirir,
- Buharlaştırma ısısı düşüktür, zehirleyici ve yanıcı değildir, kolaylıkla ve ucuz olarak elde edilir,
- Korozyif değildir , pekçok koşulda reaksiyon vermez,

- Kullanımı güvenlidir, çalışması kolaydır ve yüksek saflık derecesinde elde edilebilir.

Karbondioksitin çok çekici olmasının bir nedeni de süperkritik halde iken koşulların çok az değiştirilmesiyle büyük yoğunluk değişimleri sağlanabilir (2).

3.3. SCE YÖNTEMİNİN KULLANIM ALANLARI

Son yıllarda SCE yöntemi birçok sanayi dalı yanında en fazla gıda sanayinde kullanım potansiyeli göstermektedir (3) (Tablo 3.3).

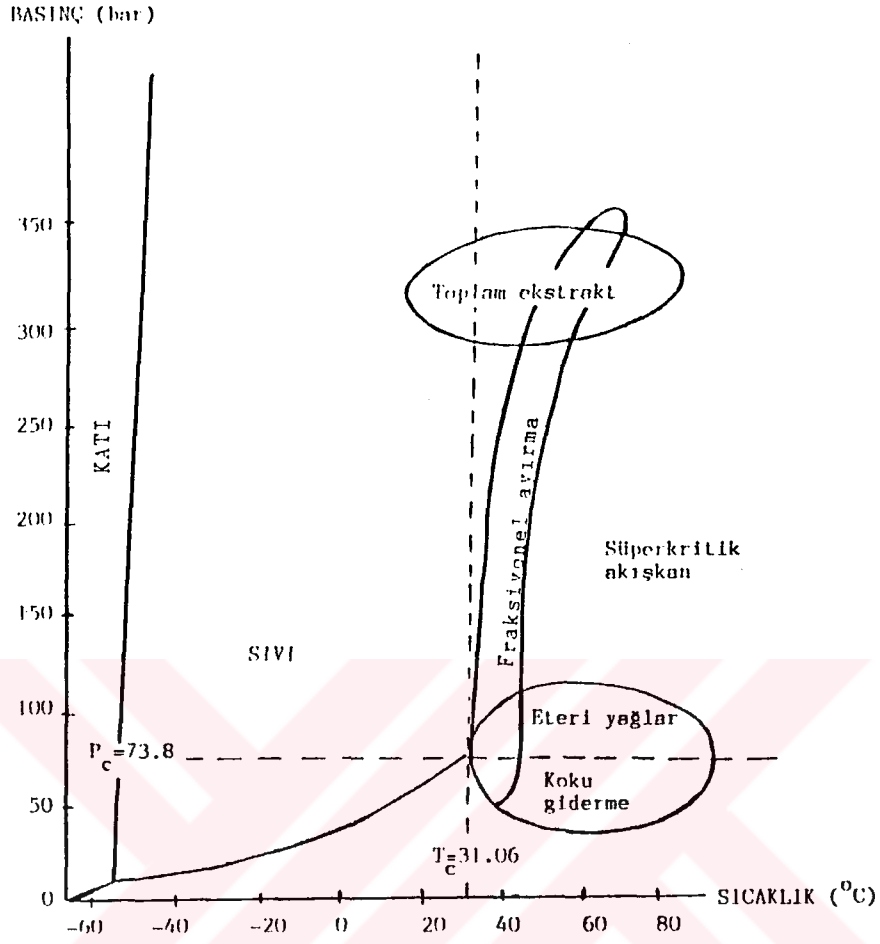
Şekil 3.4'de SC-CO₂ ekstraksiyonunun gıda uygulamalarındaki işlem bölgeleri değişik basınç ve sıcaklıklara bağlı olarak verilmektedir (2,15). Yüksek basınçlarda, birçok süperkritik çözücü içinde maksimum çözünme olduğundan, hedef madde için toplam ekstraksiyon yapılır. Yüksek basınçlarda, sıcaklığın artması ve artan sıcaklıkla buhar basıncının artması sonucunda, etkinlik ve seçicilik arasında belli bir denge oluşur (15).

Kritik noktaya yakın bölgelerde, bir karışımın kolay çözünebilen bileşenleri için işlem bir dereceye kadar seçici olur.

Madde çok farklı çözünürlükleri olan bileşenler içeriyorsa, ekstraksiyon düşük basınç bölgesinde yapılır. Bu şartlarda, karakteristik kokusu olanlar karışımdan çabuk ayrılır. Bu durum, aroma elde etmek, ya da istenmeyen kokuyu gidermek amacıyla değerlendirilir. Uygulanan ekstrak-

Tablo 3.3. Süperkritik CO₂ Ekstraksiyonunun Gıda Sanayiindeki Kullanım Alanları

İŞLEM	HAMMADDE
Aroma ve aroma ekstraktları üretimi	Limon kabuğu Karabiber Badem Baharatlar Şerbetçiotu
Yağ üretimi	Kahve Soya fasülyesi Yer fıstığı Ayçiçeği Kolza Mısır Hindistan cevizi Kakao Zeytin Pamuk çekirdeği Sebze eteri yağları
Diğer ekstraksiyon ürünlerinin üretimi	Lesitin Doğal antioksidanlar Yağsız proteinler Doğal renk maddeleri
Yağ rafinasyon	Serbest yağ asitle- rinin uzaklaştırılması
Kafeinin uzaklaştırılması Fraksiyonel ayırma	Kahve Balık yağı Serbest yağ asidi esterleri Gliserid karışımları



Şekil 3.4. Süperkritik CO₂'in Ekstraksiyon Seçiciliği

siyon geniş sıcaklık ve basınç aralığında yapılıyorsa, seçicilik derecesi bileşenlerin göreceli çözünürlüklerine bağlıdır.

Çok fazla madde bulunan sistemlerde ayırma, uçucu maddeler ve ekstra çözücü (entraîner) kullanılarak yapılır. Sisteme katılan ekstra çözücüler çözünürlüğü artırmakla kalmaz, bağıl uçuculuk farklılıklarını da artırır. Uygun madde kullanımıyla gerekli olan sıcaklık ve basınç düşer, işlem süresi kısalır, daha fazla ürün alınır ve ayırma derecesi artar.

SC-CO₂ ekstraksiyonu ayrıca,

— Ağır hidrokarbonların işlenmesinde,

- Petrol kesirlerinin asfalttan ayrılması, kullanılmış yağlar ve makina yağlarının saflaştırılması ve yeniden kazanılması, kömürün sıvılaştırılması, tortulu şist, katran ve linyit ekstraksiyonu,

— Kimyasal ayırmalar ve saflaştırmalarda,

- Sudan organiklerin oksidasyonu, aromatik ve parafinik hidrokarbonların ayrılması, polar bileşiklerden polar olmayanların ayrılması, aromatik izomerlerin ayrılması, izotop ayrılması, organometalik bileşiklerin saflaştırılması,

— Polimerlerin işlenmesinde

- Polimerlerden çözücü, monomer, oligomer ekstraksiyonu,

— Deniz suyundan içilebilir su elde edilmesinde de kullanılabilir.

3.4. SCE YÖNTEMİNİN ÜSTÜNLÜKLERİ

Geleneksel ayırma yöntemlerinde artan çözücü sorunları karşısında, süperkritik akışkan ekstraksiyonu birçok üstünlükleriyle kullanılmaktadır. Üstünlüklerinden bazıları şu şekilde sıralanabilir (17,19):

- Yüksek buharlaşma sıcaklığına sahip bileşenler düşük sıcaklıklarda uçucu hale getirilebilir,

- Karışımındaki bileşenler herhangi bir zamana uğramadan ekstrakt edilebilir,

- Destilasyon ve diğer ekstraksiyon yöntemleriyle ay-

rılamayan bileşenler, SCE yöntemiyle kolayca ekstrakt edilebilir.

- Çözücüden arındırılmış ekstrakt elde edilebilir; ayrıca, CO_2 gibi zehirli olmayan bir madde kullanılabilir,
- CO_2 gibi süperkritik akışkanlar ucuz maddelerdir,
- Yüksek seçiciliği olan bir ekstraksiyondur,
- Sıcaklık ve basınç ayarı ile, ekstraksiyon maddesinin çözücülük sınırlarında esneklik sağlanabilir,
- Çözücünün tekrar kullanımı, dolayısıyla çözücü tasarrufu sağlanabilir,
- Tamamen oksijensiz ortamda reaksiyon gerçekleştiğinden, bir dizi olumsuz reaksiyonun önüne geçilebilir,
- Karışım içerisindeki bileşenler, basınç değişikliği ile basit olarak birbirinden ayrılabilir,
- CO_2 gibi çözücüler çevre kirliliğine neden olmaz.

Ayrıca, SCE yönteminde destilasyon yönteminde olduğundan daha az enerji kullanılır. Örneğin, etanolün süperkritik ekstraksiyon ile seyreltik çözeltilerden ayrılması sırasında harcanan enerjinin, destilasyonda tüketilen enerjiye oranla % 50 daha az olduğu saptanmıştır (20).

SC-CO_2 ile elde edilen ekstraktların üstünlükleri şöyle sıralanabilir: Organik çözücü içermezler, ürünler sürekli inert ortamda tutulduğu için işlem sırasında oksidasyona uğramazlar ve mikroorganizma içermezler, kolayca depolanabilirler ve doğala yakın özelliklere sahiptirler (21).



BÖLÜM 4

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

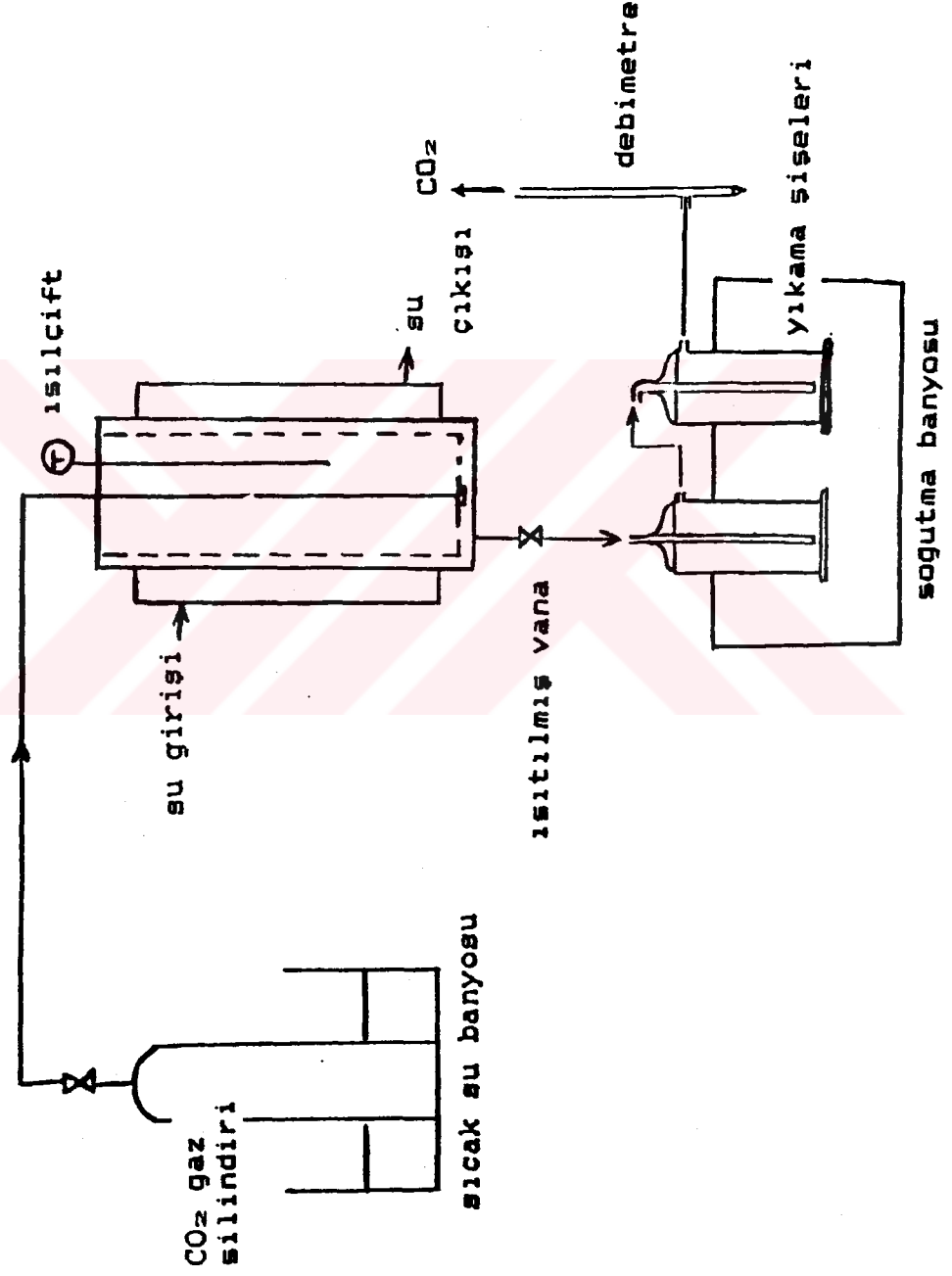
4.1. DENEYSEL DÜZENEK

Bitkisel maddelerden süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle esansiyel yağ eldesi amacıyla kurulan deneysel düzenek, Şekil 4.1'de gösterilmektedir. SCE deneylerinde ekstraktör olarak kullanılan basınca dayanıklı otoklav, bir litre iş hacimlidir ve tamamıyla paslanmaz çelik 314 malzemeden yapılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi sırasında, otoklav gövdesinin dış kısmına ısıtma banyosundan sağlanan su ile ısıtılan bir ceket yerleştirilmiş ve sıcaklığı sabit tutulmuştur. Otoklav sıcaklığı üst kapağa monte edilmiş sayısal göstergeli bir ısılıçiftle ölçülmüştür.

Otoklav gövdesinin üst kısmına emniyet vanası konmuş, ayrıca otoklavın iç basıncını gösteren 0-300 bar basınca dayanıklı basınç göstergesi bağlanmıştır.

Belirli bir tanecik boyutuna getirilmiş bitkisel maddelerin konulacağı paslanmaz çelikten bir kafes hazırlanmıştır. Bu kafes, otoklav kapağının iç kısmına açılmış dairesel açıklığa geçirilmiştir. Kapağın alt kısmına ise, süperkritik CO_2 'in otoklav içerisine girdiği, üzerinde 2 mm çaplı delikçikler bulunan paslanmaz çelik bir boru bağlanmıştır. Süperkritik CO_2 'in otoklava girişi sırasında kafes içerisindeki bitkisel maddelere eşit derecede nüfuz edebilmesi için, çelik boru üzerindeki delikçikler belirli aralıklarla ve her yönde olacak şekilde açılmıştır.



Şekil 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Deneysel Düzenek ve Akış Şeması

Otoklavın kolayca temizlenmesini ve esansiyel yağın otoklavdan alınmasını sağlamak amacıyla, otoklavın dip kısmına bir vana yerleştirilmiştir. İşlem sırasında herhangi bir gaz kaçağını önlemek amacıyla, otoklav kapağının otoklav iç yüzeyine değdiği kısımlar, tam teması sağlayacak şekilde, konik olarak açılандırılmıştır. Sıkıştırma ise, kapak üzerinde bulunan civatalarla sağlanmıştır.

Bir CO₂ tüpünün ısıtma banyosu içinde ısıtılmasıyla süperkritik hale getirilmiş CO₂, paslanmaz bir çelik boru vasıtasıyla otoklava beslenmiştir.

4.2. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILAN MADDELER

Ayıklanmış ve temizlenmiş kuru yaprak olarak (ihracata uygun ticari nitelikte) temin edilen ve deneysel çalışmalarda kullanılan 1. sınıf (TSE 1017) defne yaprakları Beykoz (İstanbul) yöresine aittir.

4.3. DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI

Deneysel çalışmalarda sıcaklık, basınç ve ekstraksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Deneysel çalışma şartları:

sıcaklık aralığı : 40-60°C,
basınç aralığı : 80-110 atm. ve
ekstraksiyon süresi : 2-6 saat

olacak şekilde belirlenmiştir.

4.4. DENEYSEL İŞLEM

4.4.1. Süperkritik Ekstraksiyon

Yapılan çalışmada kullanılan defne yaprağının max. % 11 nem ve su destilasyonuna göre % 2.19 esansiyel yağ içerdiği saptanmıştır. Ekstraksiyonu kolaylaştırmak amacıyla, defne yaprakları ön denemelerle uygun olarak saptanmış - 1000 + 560 μ tanecik büyüklüğüne getirilmiştir. Daha sonra, 250 g defne yaprağı delikli kafese yerleştirilmiş ve otoklav kapağı sıkıca kapatılmıştır. Isıtma çeketinden sıcak su geçirilerek otoklav deneysel işlem sıcaklığına getirilmiştir. CO₂ gaz tüpü bir sıcak su banyosu içine oturtulmuş ve banyo sıcaklığı belirli bir sıcaklık değerinde sabit tutularak, CO₂ tüpünde istenilen deneysel işlem basıncı sağlanmıştır. Gaz tüpünün dış vanası ve otoklavın giriş vanası açılarak, süperkritik şartlara getirilmiş CO₂, bağlantı borusuyla otoklava verilmiştir. Ekstraksiyon süresince, CO₂ delikli dağıtım borusundan ekstrakte edilecek defne yapraklarının içinden sürekli olarak geçirilmiştir.

Basıncı düşürücü bir vana ile otoklavdan dışarı verilen ve esansiyel yağ içeren SC-CO₂, içerisinde belirli miktarda etil alkol ve eter karışımı bulunan seri bağlı üç adet yıkama şişesinden geçirilmiştir. Uçucu esansiyel yağ bileşenlerinin atmosfer sıcaklığında buharlaşması sonucu kayıpları önlemek amacıyla, yıkama şişeleri -20 -25°C'da soğutma banyosunda tutulmuştur.

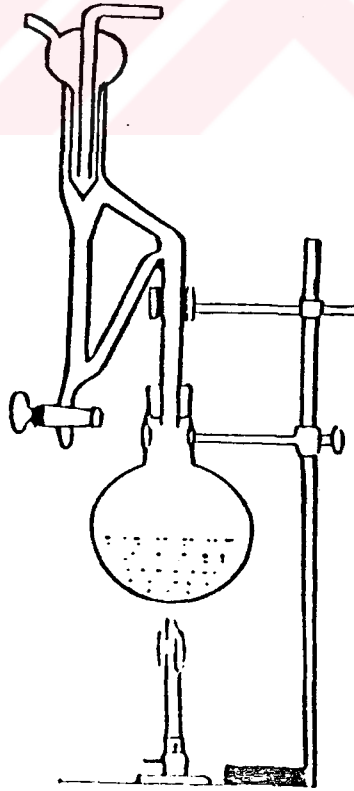
Sistem dengeye ulaştığında, otoklavın dip kısmındaki

vana açılmış ve daha önceki çalışmalara dayanılarak (22,23, 24) gazın yaklaşık 200 cc/dak. debi ile geçişine izin verilmiştir. Gazın debisi, debi ölçerle kontrol edilmiş ve gerektiğinde vana ile ayarlanmıştır. Vananın etrafı tıkanmayı önlemek amacıyla ısıtma bandıyla sarılmıştır.

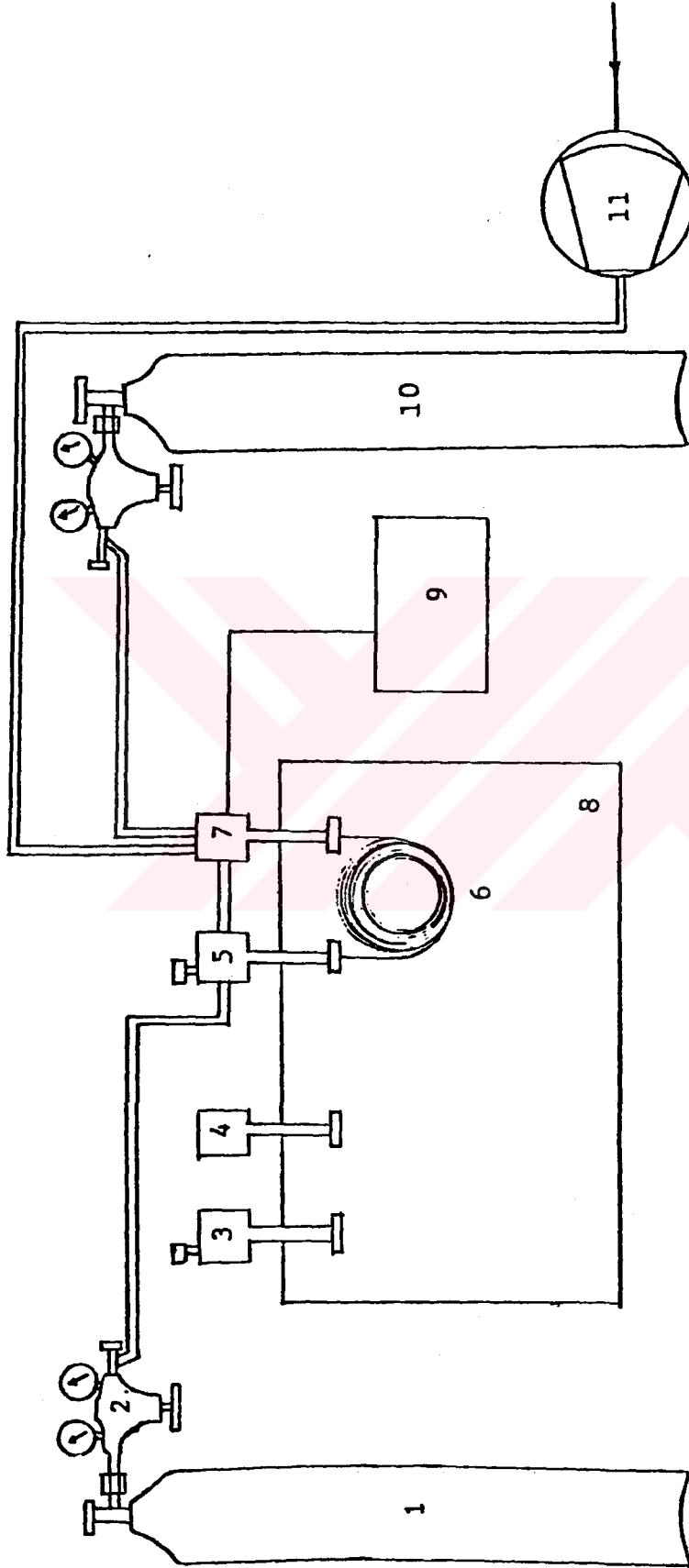
Ekstraksiyon süresi sonunda vana kapatılarak, yıkama şişelerinde toplanan numuneler ayrı ayrı alınmış ve numuneler kromatografik analiz öncesinde soğukta bekletilmiştir.

4.4.2. Yağ Veriminin Belirlenmesi

Defne yapraklarından esansiyel yağ eldesi ayrıca, su destilasyonu yöntemiyle de sağlanmıştır. Kullanılan düzenek ayrıntılı olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Defne Yapraklarından Esansiyel Yağ Miktarını Belirleme Düzenegi



- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1. N_2 silindiri | 7. Dedektör II |
| 2. Gaz regülatörü | 8. Fırın |
| 3. Enjektör I | 9. Veri işlemcisi |
| 4. Dedektör I | 10. H_2 silindiri |
| 5. Enjektör II | 11. Hava kompresörü |
| 6. Kolon | |

Şekil 4.3. Gaz Kromatograf Sistemi

Süperkritik şartlarda CO₂ ile ekstrakt edilen numuneyle aynı özellikte ve miktarda bir başka numune, Clevenger cihazında su destilasyonuna tabi tutulmuş ve orijinal yağ miktarı saptanmıştır. İşlem süresince ısıtma hızı, yoğunlaştırucudaki yoğunlaşma hızı sabit olacak şekilde (yaklaşık 1 damla/2 sn.) kontrol edilmiştir. Esansiyel yağ yüklü buharlar yoğunlaştırucuda yoğunlaştırulur, su ve yağ iki faza ayrılır. Su fazın tekrar kaynama kabına gönderilmesiyle işlem içindeki sirkülasyon sağlanmıştır. İki saatlik işlem sonunda yağ alınmış, hassas terazide ölçülmüş ve kromatografik analiz için soğukta depolanmıştır.

Aynı yöntemle, süperkritik ekstraksiyon sonunda ekstrakt edilmiş numunede kalan yağ miktarı saptanmış , orijinal yağ miktarı ile karşılaştırılmış ve aradaki fark, ekstraksiyon sırasında ekstrakt edilen esansiyel yağ miktarı olarak belirlenmiştir.

4.4.3. Defne Yaprağı Esansiyel Yağının Kromatografik Analizi

Çözülmüş esansiyel yağ içeren eter ve etil alkol karışımları gaz kromatografı (GC) ile analiz edilmiştir. Gaz kromatograf sistemi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

Numuneler, Shimadzu marka GC 9A Model, Alev İyonizasyon Dedektörlü (FID) gaz kromatografında, 30m x 0,53 mm IDx1.2 film boyutlarında bir Carbowax 20 M Megabore kapiler kolon kullanılarak analiz edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot gazı kullanılmıştır. Kolon sıcaklığı 60-200°C aralığında olup, 10°C/dak. artışa programlanmıştır. Enjekte edilen

numune hacmi 1 μ l' dir. FID dedektör sıcaklığı işlem süresince 250°C'de sabittir.

Kromatografik analizde elde edilen pikler, aynı koşullarda standart numunelerden elde edilen piklerle karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda, en çok elde edilen esansiyel yağ bileşeninin 1,8-cineol olduğu görülmüştür. Ayrıca defne esansiyel yağına ait diğer bileşenlerden pinen, terpinil asetat, terpineol, metil eugenol ve eugenole de rastlanmıştır.



BÖLÜM 5

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

SC-CO₂ ekstraksiyonu ile esansiyel yağ eldesinde verimi etkileyen parametrelerin gaz akış debisi, ekstraksiyon basıncı, ekstraksiyon sıcaklığı, sabit yatak çapı ve yüksekliği, ekstraksiyon süresi ve tanecik boyutu olduğu bilinir (25).

Yapılan ön denemelerde yağ verimini etkileyecek tanecik büyüklüğü belirlenmiş; ayrıca, basınç ve sıcaklık sabit tutularak ekstraksiyon süresinin etkisi saptanmıştır. Daha sonraki denemelerde ise, sıcaklığın ve basıncın ekstraksiyon verimine etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve uygulanan çalışma koşulları toplu olarak Tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Defne Yaprağına Ait Kuru Temelde Deneysel Olarak Elde Edilmiş Esansiyel Yağ Verimleri

Deney No	P(atm)	T(°C)	t(saat)	Verim (%)
1	100	40	2	58,57
2	100	40	4	67,20
3	100	40	6	65,30
4	80	40	4	63,60
5	80	50	4	30,44
6	80	60	4	29,50
7	90	40	4	66,34
8	90	50	4	49,30
9	90	60	4	45,40
10	100	50	4	51,50
11	100	60	4	48,00
12	110	40	4	65,40
13	110	50	4	49,60
14	110	60	4	47,50

5.1. TANECİK BOYUTUNUN ETKİSİ

Defne yapraklarının tanecik boyutunun verim üzerindeki etkisini incelemek üzere bazı ön denemeler yapılmıştır. Tanecik boyutunun yağ verimi üzerindeki etkileri su destilasyonu yöntemi ile incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.2'de toplu olarak verilmiştir.

Tablo 5.2. Tanecik Boyutunun Esansiyel Yağ Verimi Üzerindeki Etkisi

Tanecik Boyutu (μ)	Yağ ⁺ (g)
Hiç öğütülmeden	1,2
-2000 + 1000	1,37
-1000 + 560	1,72
- 560 + 200	1,18
- 200 elekalıtı	1,16

⁺100 g yapraktan elde edilen yağ miktarı

Esansiyel yağ miktarının en fazla elde edildiği tanecik boyutu aralığı -1000 +560 μ 'dur. Yapılan deneylerde bu boyut aralığına getirilmiş numunelerle çalışılmıştır.

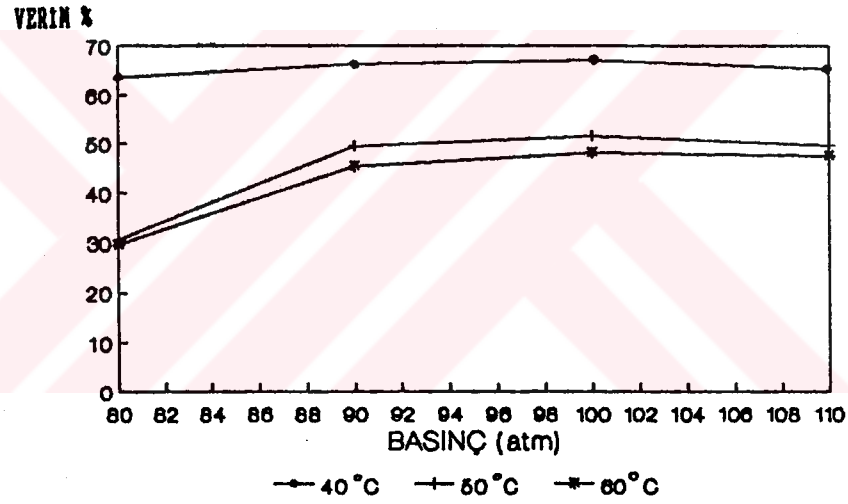
5.2. EKSTRAKSİYON SÜRESİNİN ETKİSİ

Ekstraksiyon süresinin esansiyel yağ verimine etkisi, 40°C sabit sıcaklıkta ve 100 atm. sabit basınç koşullarında incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.1'de verilmektedir (Deney 1, 2 ve 3). En yüksek verim 4 saatlik reaksiyon sonucunda (deneysel hata sınırları içerisinde) elde edildiğinin-

den daha sonra yapılan deneylerde ekstraksiyon süresi 4 saat olarak uygulanmıştır.

5.3. EKSTRAKSİYON SICAKLIĞININ ETKİSİ

Sıcaklığın esansiyel yağ verimi üzerindeki etkisini gözlemek amacıyla, 40,50 ve 60°C'da deneyler gerçekleştirilmiştir. 80,90, 100 ve 110 atm. basınçta elde edilen sonuçlar (Tablo 5.1; Şekil 5.1) karşılaştırıldığında, tüm basınç değerlerinde, sıcaklık artışıyla ekstraksiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.1. Defne Yaprakları İçin Sıcaklık-Basınç-Verim İlişkisi

5.4. EKSTRAKSİYON BASINCININ ETKİSİ

Basıncın esansiyel yağ verimi üzerindeki etkisini saptamak üzere, 40,50 ve 60°C'da yapılan deneylerin sonuçları karşılaştırılmıştır (Tablo 5.1; Şekil 5.1).

Sabit sıcaklıkta basıncın 80 atm'den 90 atm'e artırılmasıyla verimin hızla arttığı, basıncın 100 atm'e yüksel-

tilmesiyle artışın yavaşladığı ve daha sonra azaldığı saptanmıştır.

5.5. GAZ KROMATOĞRAFİK ANALİZ

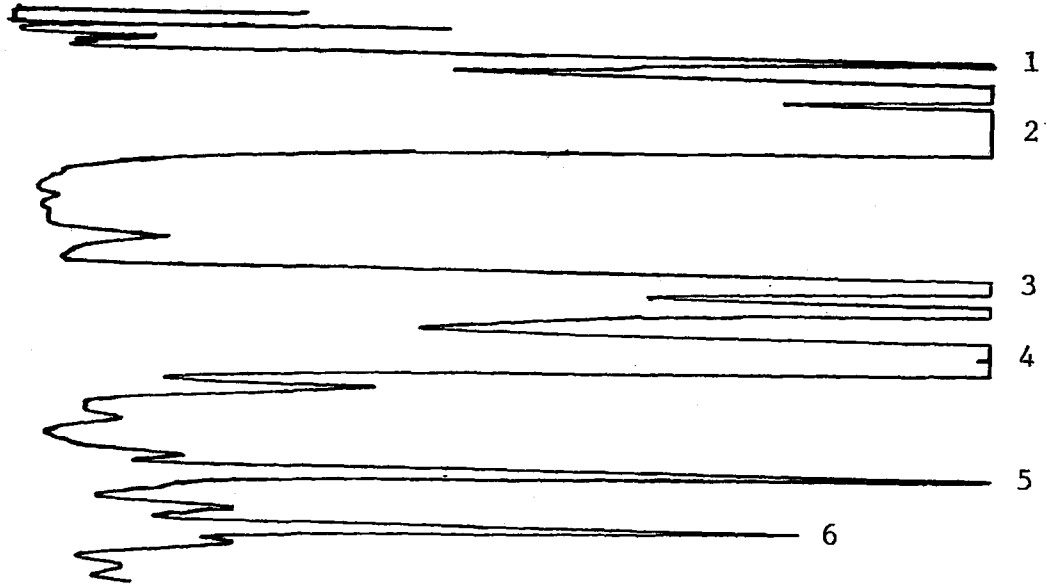
Analizlerde saptanacak önemli bileşenlerin piklerini tanımlamak amacıyla standart örneklerin kromatogramları çıkarılmıştır. Sonuçlar Ek 1'de verilmektedir.

Su destilasyonu yöntemiyle ham defne yapraklarından elde edilen ham esansiyel yağ, doğrudan gaz kromatografina verilerek analizi yapılmış ve içerdiği bileşenler saptanmıştır. Analiz sonuçları Şekil 5.2'de verilmektedir.

Süperkritik ekstraksiyon işlemi sonrasında elde edilen ve içerisinde etil alkol-eter karışımı bulunan seri bağlı üç yıkama şişesinde toplanan esansiyel yağ içeren etil alkol-eter karışımları birleştirilerek, derişiklendirme işlemine tabi tutulmuş, esansiyel yağ konsantrasyonu basit buharlaştırma ile artırılmış ve derişik numunelerin gaz kromatografik analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Ek 2'de verilmektedir.

Süperkritik ekstraksiyonla ekstrakt edilmiş defne yaprakları, destilasyona tabi tutulmuş ve elde edilen esansiyel yağın miktarı saptandıktan sonra, numunelerin gaz kromatografik analizleri yapılmıştır. Bu işlem, SCE ile ekstrakt edilebilen önemli bileşenleri nitel olarak saptamak için gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Ek 3'te verilmiştir.

Kromatogramlardaki piklerin çıkış zamanları, standart



CHROMATOPAC C-86A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1726

FILE 5
METHOD 41

RANO	TIME	AREA	PK	ID NO	CUNC	NAME
1	0.088	6258			0.0353	
2	0.467	18636			0.1053	
3	0.757	19054	V		0.1074	1. Pinene
4	0.92	8609	V		0.0485	
5	1.178	333971	V		1.8823	2. 1,8 cineole
6	1.325	733374	V		4.1337	
7	1.953	1243282	V		7.0078	3. Terpineol
8	2.447	683106	V		3.8504	
9	2.612	445619	V		2.5117	4. Terpinil asetat
10	3.298	5875884	SV		33.1197	
11	4.935	3367			0.0191	5. Metil eugenol
12	5.95	36164	T		0.2038	
13	6.993	2108056	V		11.8821	6. Eugenol
14	7.64	1470972	V		8.2912	
15	9.075	4909350	V		22.5989	
16	9.867	118346	V		0.6671	
17	10.782	23375	V		0.1318	
18	11.678	39286			0.2214	
19	12.087	272166	V		1.5397	
20	13.05	54698	V		0.3083	
21	13.563	182060	V		1.0262	
22	13.973	44701	V		0.252	
23	14.632	9971			0.0562	
TOTAL		17741362			100	

Şekil 5.2. Ham Defne Yaprığı Esansiyel Yağı Kromatografı

piklerin çıkış zamanı ile karşılaştırılmış ve böylece pikler tanımlanmıştır. Standartlarla yapılan karşılaştırmalar sonucunda, defne esansiyel yağında miktarca en fazla elde edilen bileşenin 1,8 cineole olduğu görülmüştür. Diğer ana bileşenler ise pinene, terpinil asetat'tır. Ayrıca, terpineol, metil eugenol ve eugenole de rastlanmıştır.





BÖLÜM 6

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. SONUÇLAR

Deneyssel bulgulardan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Ön denemelerde yüksek yağ verimi bakımından 200 ml/dak akış debisinde süperkritik ekstraksiyon işlemi için optimum sıcaklık , basınç ve reaksiyon süresi koşullarının 40°C , 100 atm. basınç ve 4 saat olduğu saptanmıştır.

Gaz kromatograf analizleri sonuçlarından, farklı ekstraksiyon koşullarında farklı bileşimlere sahip ürünler elde edildiği görülebilir. Dolayısıyla, ekstraksiyon koşullarını değiştirerek istenilen bileşimde esansiyel yağ eldesi sağlanabilir.

6.2. ÖNERİLER

Deneyssel çalışmalarda kullanılan CO_2 tüpünün ısıtılması birtakım olumsuzluklara neden olur. Isıtma ortamı olarak kullanılan su banyosunun sıcaklığındaki küçük sapmalar, tüpün içerisindeki basıncı az da olsa değiştirebilir. Dolayısıyla SC- CO_2 kaynağı olarak yüksek basınç gaz pompası kullanmak daha uygun olabilir.

Ekstraksiyon işlemi sırasında çevreye bırakılan CO_2 gazı eser miktardaki esansiyel yağı da beraberinde sürükleyecektir. CO_2 gaz akımı sisteme tekrar verilerek hem CO_2 gaz kaybı azaltılabilir, hem de sürüklenen eser miktardaki esansiyel yağların tekrar sisteme girmesiyle gaz

kromatografik analizler daha sağlıklı olarak yapılabilir.

Ekstraksiyon sonunda, esansiyel yağların kromatografik analizleri bekletilmeden yapılmalıdır. Isı ve ışıktan etkilenererek özellik değiştiren bileşenler daha sağlıklı saptanabilir. Ayrıca, uzun süre bekletilen defne esansiyel yağı polimer yapı oluşturabilir. Her deneyden sonra yapılacak gaz kromatografik analizlerle bu tip olumsuzlukların önüne geçilebilir.

Bu çalışmada çözücü olarak sadece CO₂ kullanılmıştır. Ancak, etan, metanol gibi seçiciliğin artırılmasına katkıda bulunan % 2,5-6 derişimlerde ortak çözücünün katılması çözünürlüğü artırdığından, ekstraksiyon verimini de artıracığı bilinmektedir (26). Dolayısıyla, çözücülerin karışım halinde kullanılmasının esansiyel yağ verimine etkisi incelenebilir.

DeneySEL düzeneğe otomatik kontrol sistemi yerleştirilerek basınç oynamaları ortadan kaldırılabilir.

Başka bitkisel maddelerle çalışılarak deneySEL parametrelerin esansiyel yağ verimi üzerindeki etkileri incelenebilir.

KAYNAKLAR

1. Blenford, D.E., "The Potential of CO₂ as on Extraction Solvent" Progress in Food Engineering Ed. C. Cantarelli and C. Peri, Forster, Küsnacht., 207-216, 1983.
2. Pala, M., Saygı, Y.B., "Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları", Gıda Sanayii, 5, 9-14, 1988.
3. Bott, T.R., "Fundamentals of Carbon Dioxide in Solvent Extraction", Chemistry and Industry, June, 394-396, 1982.
4. Guenther, E., "The Essential Oils", 1, 6th. Solition, O.Van. Nostrand Company, Inc., 1967.
5. Karaali, A., "Çeşitli Bitkisel Kaynaklardan Elde Olunan Esans Yağlarının Üretim Teknolojileri ve Kullanım Alanları", İlkbahar Dizi Seminerleri, YayınNo: 112, 1, 85-93, 1987.
6. Othmer, K., "Essential Oils", Encyclopedia of Chemical Technology, 16, 3rd. Edition, John Wiley and Sons Inc., 1981.
7. Guenther, E., "The Essential Oils", 1-2, Robert Krieger Publishing Co., New York, 1972.
8. Acar, M.İ., "Defne Yaprığı ve Eterik Yağının Üretilmesi ve Değerlendirilmesi", Ormancılık Araştırma Enstitüsü Teknik Bülteni, Yayın No: 186, 1987.
9. Pala, M., Karaali, A., "Defne Yapraklarından Elde Edilen Esans Yağının Özellikleri ve Üretimi", Gıda Sanayii, 3, 24-27, 1987.
10. Acar, M.İ., "Türkiye'deki Yayılışı İçerisinde Akdeniz

Defnesinin Yaprak Kalitesi Üzerine Araştırmalar",

Ormancılık Araştırma Enstitüsü Teknik Bülteni,

Yayın No: 202, 1988.

11. Guenther, E., "The Essential Oils", 3, 478, New York, 1974.
12. Ercan, A.S., "Defne Yaprığı ve Yağı İhracatının Geliştirilmesi" İhracatı Geliştirme Etüt Merkezi, Yayın No: 74, 1983.
13. Brogle, H., "CO₂ in Solvent Extraction", Chemistry and Industry, June, 385-390, 1985.
14. McHugh, M.A., Krukonis, V.J., "Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice", Butterworths, 507 p., 1986.
15. Rızvı, S.S.H., Benado, A.L., Zollweg, J.A., Danrels, J.A., "Supercritical Fluid Extraction Fundamental Principles and Modelling Methods", Food Technology, July, 40, 55-60, 1986.
16. Hoyer, G.G., "Extraction with Supercritical Fluids: Why and so What", Chemtech., July, 440-448, 1985.
17. Filippi, R.P., "CO₂ as a Solvent; Application to Fats, Oils and Other Materials", Chemistry and Industry, June, 390-394, 1982.
18. Hyatt, J., "Liquid and Supercritical CO₂ as Organic Solvent", J.Org. Chem, 49, 5097-5101, 1984.
19. Bott, T.R., "Supercritical Gas Extraction", Chemistry and Industry, March, 228-232, 1980.
20. Oillingen, K.W.Q., Rehlingen, D.G., Badhonningen, J.K., "Hockdruckextraction mit Kohlendioxide-Gewinnung Terpenarmer Aromaole" ZFL 4187, 260-264, 1987.

21. Vollbrecht, R., "Supercritical CO₂ Extraction Its Application to the Food and Flavor Industries", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids, 2, 669, NICE, 1988.
22. Söyler, M., "Anason Tohumundan Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemi ile Esansiyel Yağ Eldesi", Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi, 1992.
23. Söyler, M., Adaşoğlu, N., Dinçer, S., Kuyulu, A., Bolat, E., "Anason Tohumundan Süperkritik Ekstraksiyon Yöntemi ile Esansiyel Yağ Eldesi" Gıda Sanayi, Cilt 6, Sayı 1, 38-43, 1992.
24. Adaşoğlu, N., Söyler, M., Karaca, F., Dinçer, S., Kuyulu A., Bolat, E., "Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu Yöntemi ile Anason Tohumu ve Defne Yaprağından Esansiyel Yağ Eldesi", VIII Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, Yıldız Teknik Üniversitesi, 1992.
25. Brunner, G., "Extraction of Caffeine from Caffee with Supercritical Solvents", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids, 2, 691, NICE, 1988.
26. Duboc, S., Laugier, S., Richon, D., Reron, H., Mizandjian, J.L., "Role of Cosolvents in the Extraction of Pepper Using CO₂ as the Solvent", Proceedings of International Symposium on Supercritical Fluids, 2, 759, NICE, 1988.





EK-1

STANDART ÖRNEKLERE AİT KROMATOGRAMLAR

OMATOPAC C-R6A
PLE NO 0
ORT NO 2043

FILE 5
METHOD 41

NO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.615	4006			0.0322	
2	0.895	15727			0.1266	
3	1.725	12404350	V		99.8412	
TOTAL		12424083			100	

Şekil E.1.1. Standart Pinene Numunesine Ait Kromatogram



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1923

FILE 5
METHOD 41

KNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.582	9164	S		0.0553	
2	1.087	51653	V		0.3116	
3	3.242	16495427	SV		99.5052	
4	7.29	2837			0.0171	
5	12.33	18366			0.1108	
TOTAL		16577443			100	

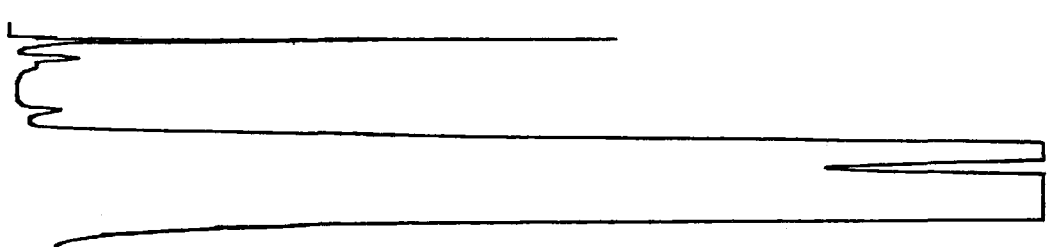
Şekil E.1.2. Standart 1, 8 Cineole Numunesine Ait Kromatogram

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1927

FILE 5
METHOD 41

KNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.598	13388	V		0.1067	
2	1.508	9850652	V		78.5138	
3	1.945	2276275	V		18.1429	
4	2.535	334689	V		2.6676	
5	3.303	71386	V		0.569	
TOTAL		12546389			100	

Şekil E.1.3. Standart Terpeneole Numunesine Ait Kromatogram



CHROMATOPAC C-R6A FILE 5
AMPLE NO 0 METHOD 41
REPORT NO 1933

KNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.448	33348	V		0.3866	
2	0.93	10979	V		0.1273	
3	1.16	5112	V		0.0593	
4	2.31	7924			0.0919	
5	3.36	961663	V		11.1486	
6	5.158	7606868	V		88.1864	
TOTAL		8625894			100	

Şekil E.1.4. Standart Terpinil Asetat Numunesine Ait Kromatogram

CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1931

FILE 5
METHOD 41

KNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.452	22914	V		0.1946	
2	0.627	2480	V		0.0211	
3	6.328	3970			0.0337	
4	8.782	11767			0.1	
5	9.837	384926	V		3.2698	
6	11.917	11345996	V		96.3808	
TOTAL		11772052			100	

Şekil E.1.5. Standart Metil Eugenole Numunesine Ait Kromatogram

ROMATOPAC C-R6A
MPLE NO 0
PORT NO 1921

FILE 5
METHOD 41

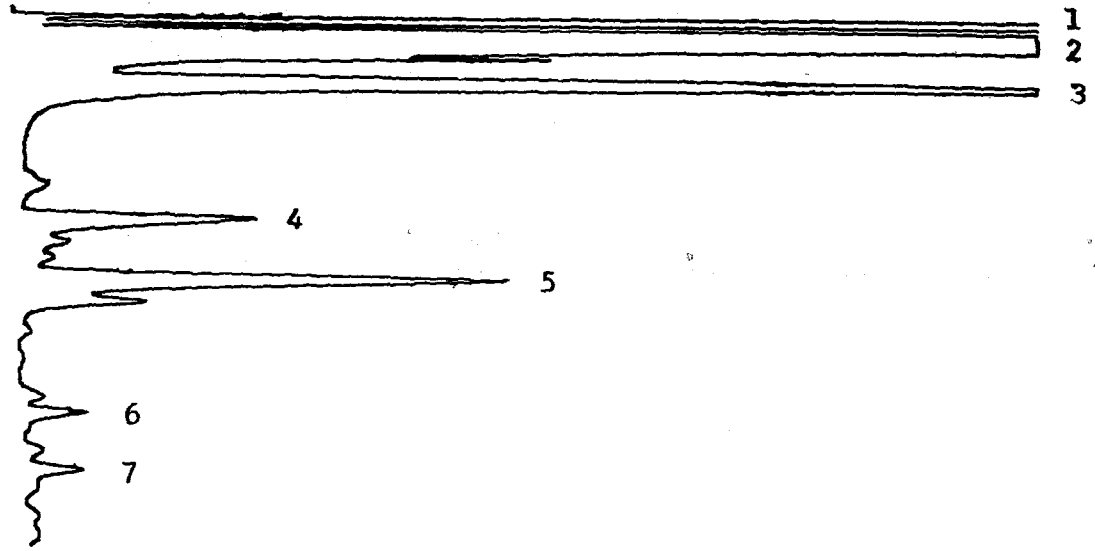
NO	TIME	AREA	MR	IDNO	CONC	NAME
1	0.532	25540	V		0.2074	
2	0.745	7454	SV		0.0605	
3	6.233	3064	V		0.0249	
4	7.343	19331	V		0.157	
5	7.852	6229	V		0.0506	
6	8.475	12682	V		0.103	
7	9.053	10200	V		0.0829	
8	10.958	20566	V		0.167	
9	13.057	12206719			99.1466	
TOTAL		12311784			100	

Şekil E.1.6. Standart Eugenole Numunesine Ait Kromatogram

EK-2

**DERİŞİK ETİL ALKOL-ETER-DEFNE ESANSİYEL
YAĞINA AİT KROMATOGRAMLAR**

- 1. Pinene**
- 2. Alkol**
- 3. 1, 8 cineole**
- 4. Terpeneole**
- 5. Terpinil asetat**
- 6. Metil eugenol**
- 7. Eugenol**

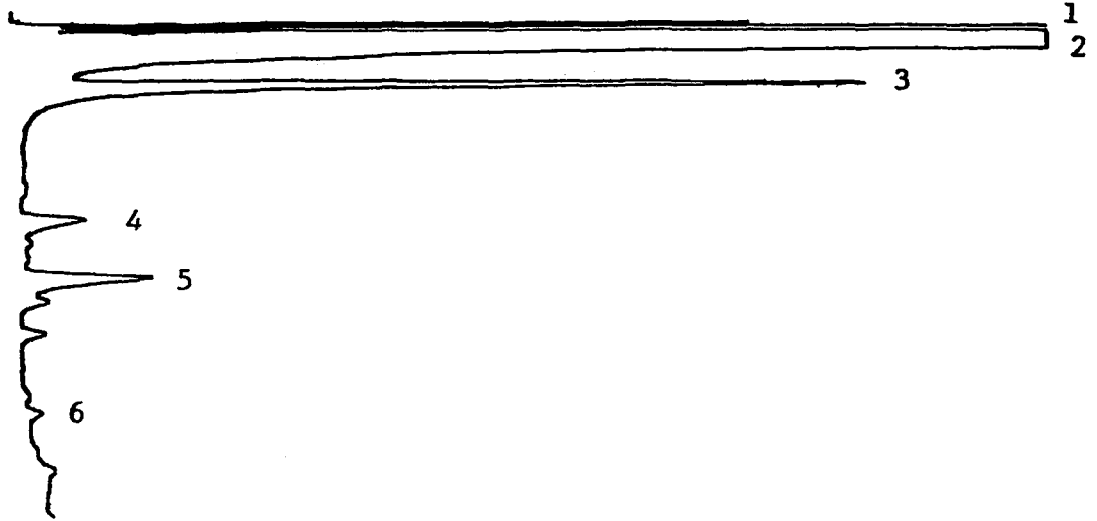


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2024

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.227	28932			0.3873	
2	0.415	67357	V		0.9017	
3	0.647	2292250	V		30.685	
4	0.897	4348482	SV		58.2105	
5	1.322	13096	T		0.1753	
6	2.03	351322	T		4.7029	
7	4.64	11722	TV		0.1569	
8	5.542	75812	TV		1.0149	
9	6.16	14603	TV		0.1955	
10	6.565	10957	TV		0.1467	
11	7.13	155847	TV		2.0862	
12	7.715	35677	TV		0.4776	
13	8.495	4652	TV		0.0623	
14	9.187	2169	TV		0.029	
15	10.225	8160	T		0.1092	
16	10.632	18818	TV		0.2519	
17	11.615	6638	TV		0.0889	
18	12.15	16736	TV		0.224	
19	12.535	4005	TV		0.0536	
20	13.36	3032	T		0.0486	
TOTAL		7470263			100	

-Şekil E.2.1. Örnek 2'ye Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

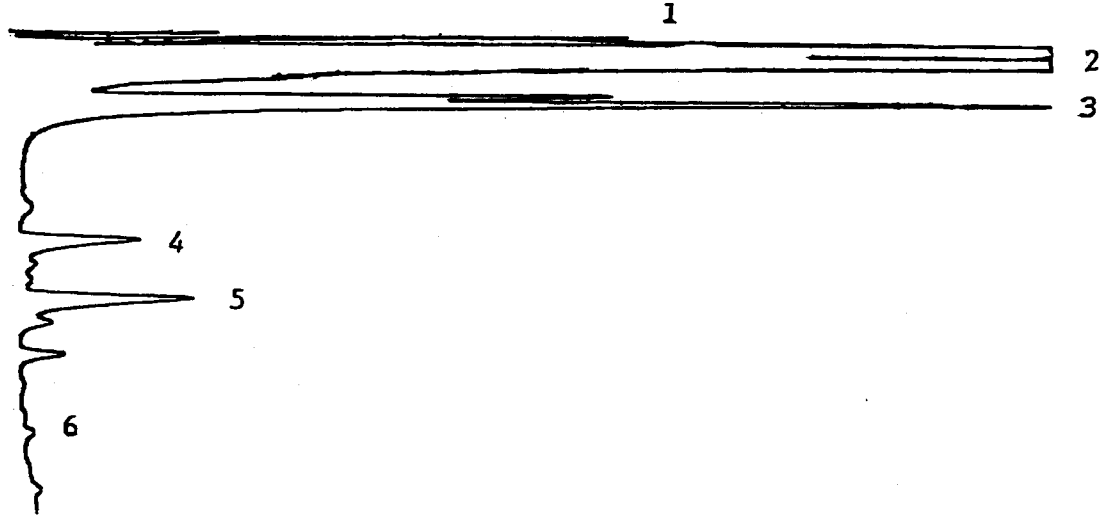


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2032

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.325	58497	V		0.8147	
2	0.537	1359984	V		18.9412	
3	0.727	1979314	V		27.5669	
4	0.858	3544914	SV		49.3719	
5	1.948	145715	T		2.0294	
6	5.48	19940	T		0.2777	
7	6.088	2989	TV		0.0416	
8	6.498	2441	TV		0.034	
9	7.035	41048	TV		0.5717	
10	7.643	7713	TV		0.1074	
11	8.515	5742	TV		0.08	
12	10.588	3423	V		0.0477	
13	12.108	5946	V		0.0828	
14	12.562	2364	V		0.0329	
TOTAL		7180026			100	

Şekil E.2.2. Örnek 4'e Ait Derişik Çözeltilinin Kromatogramı

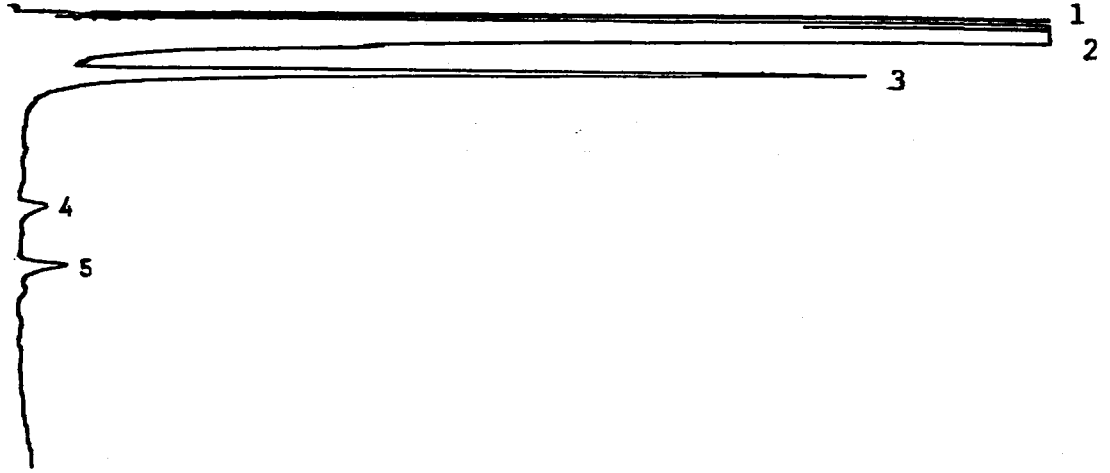


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2034

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.062	4979			0.0678	
2	0.208	44715	V		0.6091	
3	0.543	3487211	V		47.5002	
4	0.858	3431081	SV		46.7356	
5	1.29	3705	T		0.0505	
6	1.762	71750	T		0.9773	
7	1.972	175554	TV		2.3913	
8	4.573	4872			0.0664	
9	5.475	34444			0.4692	
10	6.095	4936	V		0.0672	
11	6.507	3668	V		0.05	
12	7.047	52411	V		0.7139	
13	7.67	8838	V		0.1204	
14	8.517	10404			0.1417	
15	10.607	2904			0.0396	
TOTAL		7341467			100	

Şekil E.2.3. Örnek 5'e Ait Derişik Çözeltilinin Kromatogramı

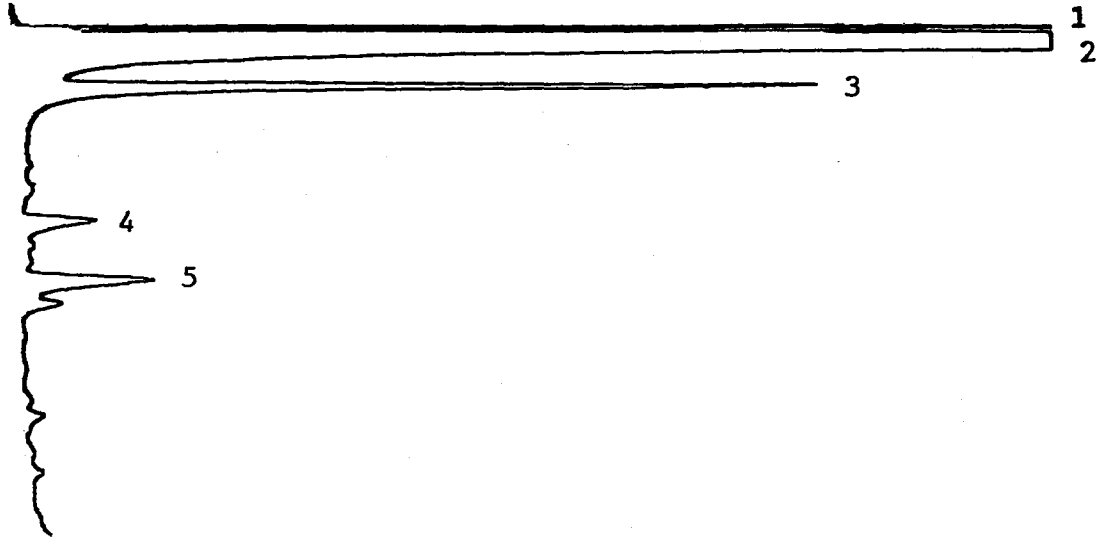


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2033

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.38	139368	V		2.0215	
2	0.542	1429639	V		20.7369	
3	0.875	5159414	SV		74.8373	
4	1.277	3067	T		0.0445	
5	1.963	140298	T		2.035	
6	5.48	7841			0.1137	
7	7.03	12296			0.1783	
8	7.682	2254	V		0.0327	
TOTAL		6894174			100	

Şekil E.2.4. Örnek 6'ya Ait Derişik Çözeltilinin Kromatogramı

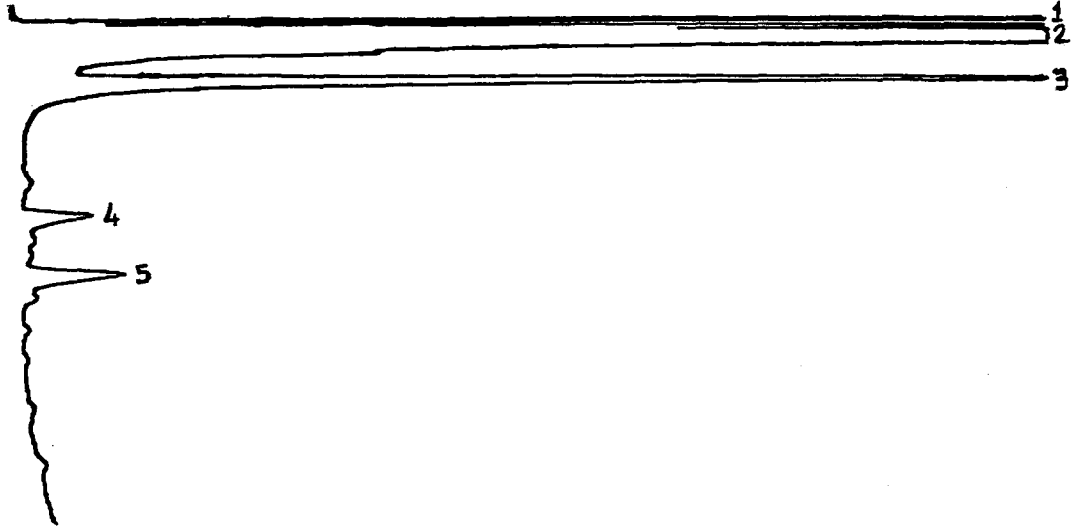


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2026

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.393	156517	V		2.3087	
2	0.552	2304199	V		33.9884	
3	0.848	4095549	SV		60.4119	
4	1.968	130623	T		1.9268	
5	5.513	21999	T		0.3245	
6	6.132	3567	TV		0.0526	
7	6.537	2946	TV		0.0435	
8	7.083	42347	TV		0.6247	
9	7.703	11154	TV		0.1645	
10	10.213	2064	T		0.0304	
11	10.638	4963	TV		0.0732	
12	12.117	3446	TV		0.0508	
TOTAL		6779370			100	

Şekil E.2.5. Örnek 7'ye Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

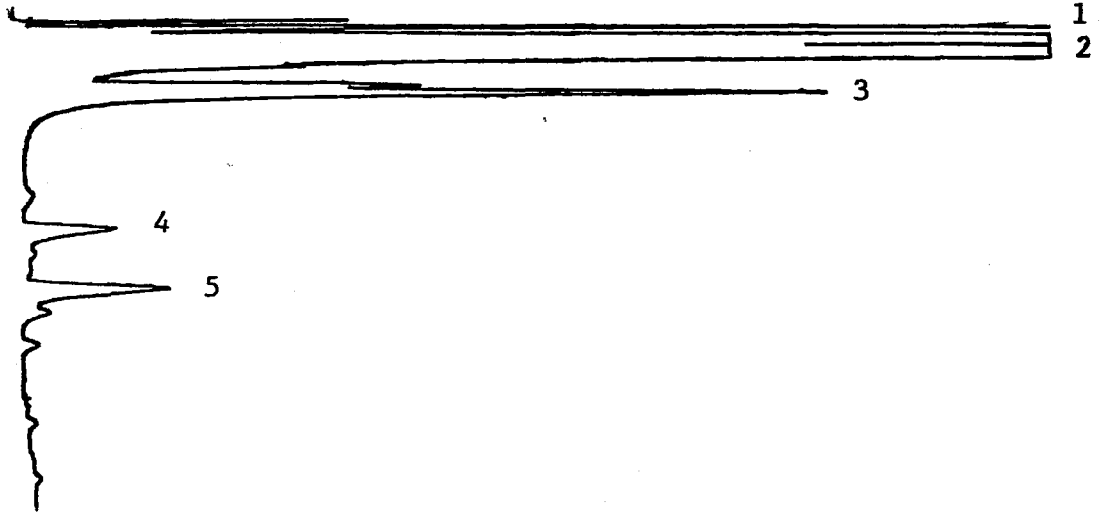


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2031

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.38	32649	V		0.495	
2	0.443	70840	V		1.0741	
3	0.577	737798	V		11.1871	
4	0.8	2242719	V		34.0059	
5	0.9	3225437	SV		48.9067	
6	1.292	3612	T		0.0548	
7	2.003	209419	TV		3.1754	
8	4.607	2807	V		0.0426	
9	5.502	21143			0.3206	
10	6.15	3976	V		0.0603	
11	6.527	3169	V		0.048	
12	7.073	32815	V		0.4976	
13	7.672	4161	V		0.0631	
14	10.629	2229	V		0.0338	
15	12.102	2308			0.035	
TOTAL		6595080			100	

Şekil E.2.6. Örnek 8'e Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

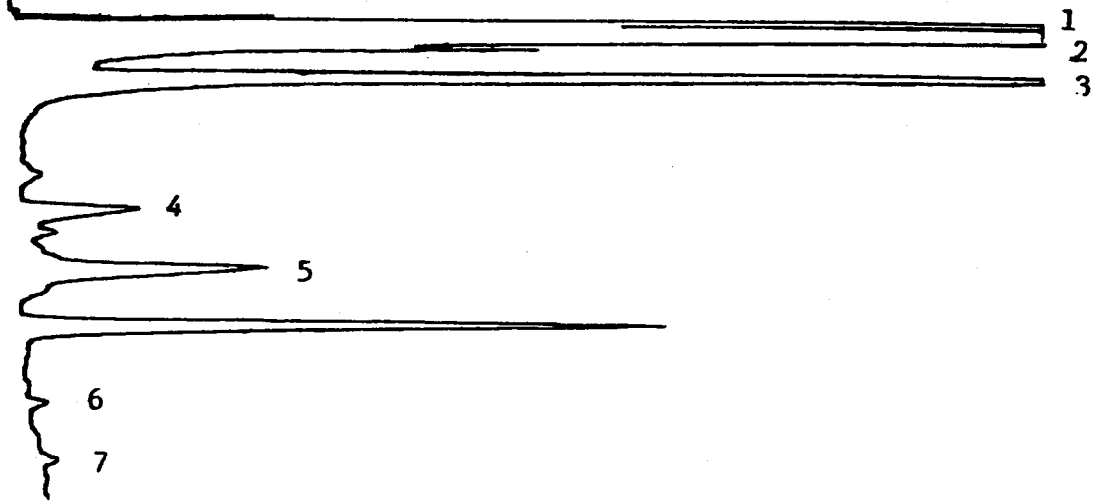


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2028

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.082	7792			0.1096	
2	0.223	132571	V		1.8653	
3	0.54	2694310	V		37.9091	
4	0.882	3993558	SV		56.1896	
5	1.303	2435	T		0.0343	
6	1.788	42912	T		0.6038	
7	1.983	135954	TV		1.9129	
8	4.593	3946			0.0555	
9	5.5	26954			0.3792	
10	6.142	3818	V		0.0537	
11	6.547	2924	V		0.0411	
12	7.09	44250	V		0.6226	
13	7.707	7509	V		0.1056	
14	8.547	3849			0.0542	
15	10.633	2245	V		0.0316	
16	12.13	2267	V		0.0319	
TOTAL		7107292			100	

-Şekil E.2.7. Örnek 9'a Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2030

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.393	6568	V		0.0921	
2	0.553	1146852	V		16.0752	
3	0.895	5256269	SV		73.6761	
4	1.303	14339	T		0.201	
5	2.04	394393	TV		5.5201	
6	4.632	7480	TV		0.1048	
7	7.53	38303	T		0.5369	
8	6.157	9384	TV		0.1315	
9	7.102	102731	TV		1.44	
10	8.615	148716	T		2.0845	
11	10.633	4040	T		0.0566	
12	12.143	5222	TV		0.0732	
TOTAL		7134295			100	

Şekil E.2.8. Örnek 10'a Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

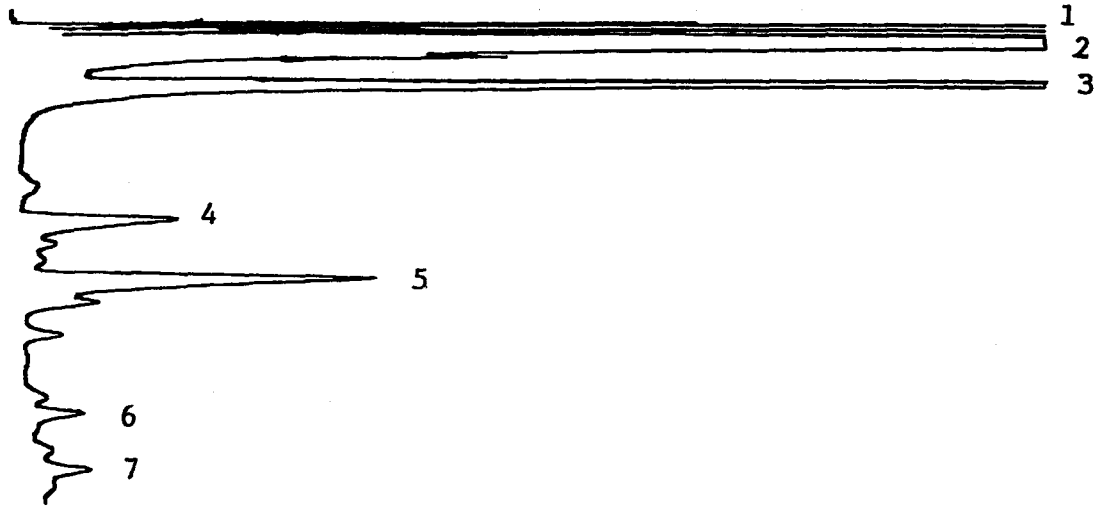


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2027

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.282	2285798			33.6243	
2	0.548	623397	V		9.1702	
3	0.868	3534622	SV		51.9947	
4	1.302	5136	T		0.0756	
5	1.628	72722	T		1.0698	
6	1.992	155542	TV		2.288	
7	4.605	4348	V		0.064	
8	5.505	32100			0.4722	
9	6.14	4859	V		0.0715	
10	6.555	3931	V		0.0578	
11	7.083	53732	V		0.7904	
12	7.7	11949	V		0.1758	
13	8.542	2668	V		0.0392	
14	10.62	4372	V		0.0643	
15	12.14	2871	V		0.0422	
TOTAL		6798843			100	

Şekil E.2.9. Örnek 11'e Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

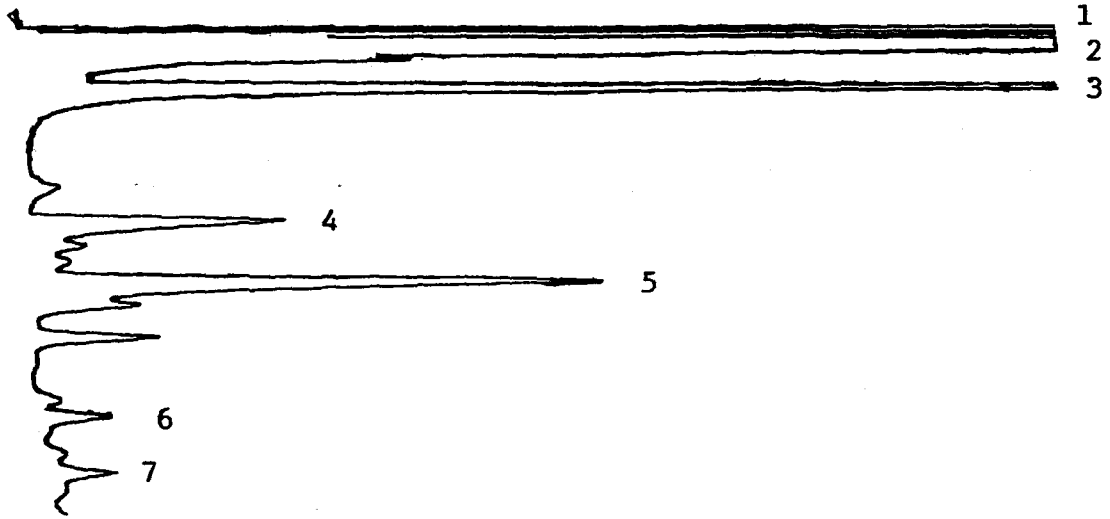


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2035

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.418	51703	V		0.784	
2	0.553	65217	V		0.989	
3	0.892	5889343	SV		89.307	
4	1.28	10517	T		0.1595	
5	1.998	306162	T		4.6427	
6	4.578	7732			0.1173	
7	5.495	51593			0.7824	
8	6.127	10231	V		0.1551	
9	6.532	7578	V		0.1149	
10	7.075	117136	V		1.7763	
11	7.682	21661	V		0.3285	
12	8.523	10512	V		0.1594	
13	10.2	5950			0.0902	
14	10.605	14902	V		0.226	
15	11.583	5247			0.0796	
16	12.107	15264	V		0.2315	
17	12.513	3743	V		0.0568	
TOTAL		6594489			100	

Şekil E.2.10. Örnek 12'ye Ait Derişik Çözeltilinin Kromatogramı

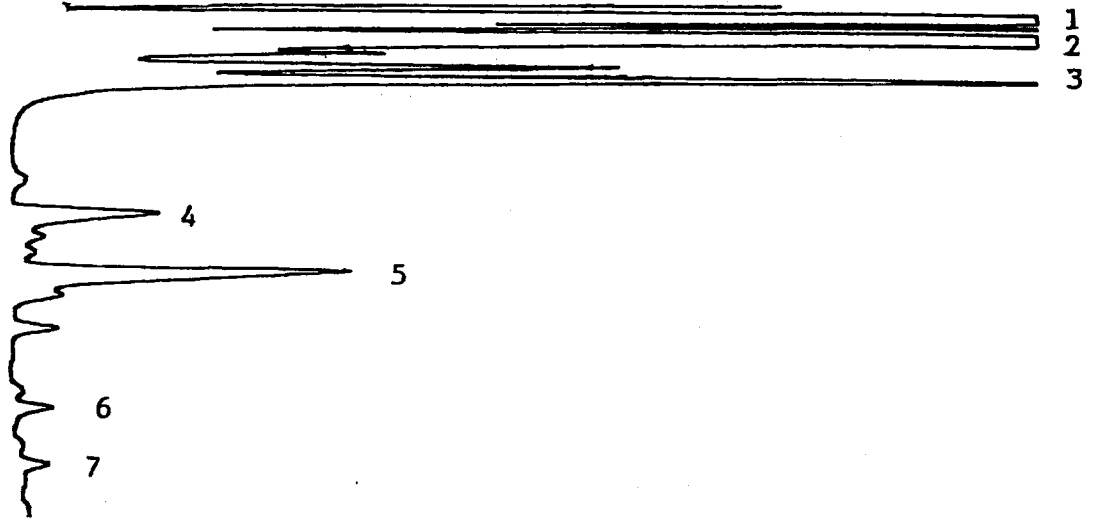


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2029

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.422	70768	V		1.0394	
2	0.557	797538	V		11.7137	
3	0.905	5219805	SV		76.665	
4	1.308	4078	T		0.0599	
5	2.033	296755	T		4.3585	
6	4.635	11030	TV		0.162	
7	5.53	80987	TV		1.1895	
8	6.153	16004	TV		0.2351	
9	6.575	12812	TV		0.1882	
10	7.142	183925	TV		2.7014	
11	7.712	29965	TV		0.4401	
12	8.565	31589	TV		0.464	
13	10.207	7249	T		0.1065	
14	10.63	18957	TV		0.2784	
15	11.598	5704	TV		0.0838	
16	12.127	17349	TV		0.2548	
17	12.575	4076	TV		0.0599	
TOTAL		6808586			100	

Şekil E.2.11. Örnek 13'e Ait Derişik Çözeltilinin Kromatogramı



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2025

FILE 5
METHOD 41

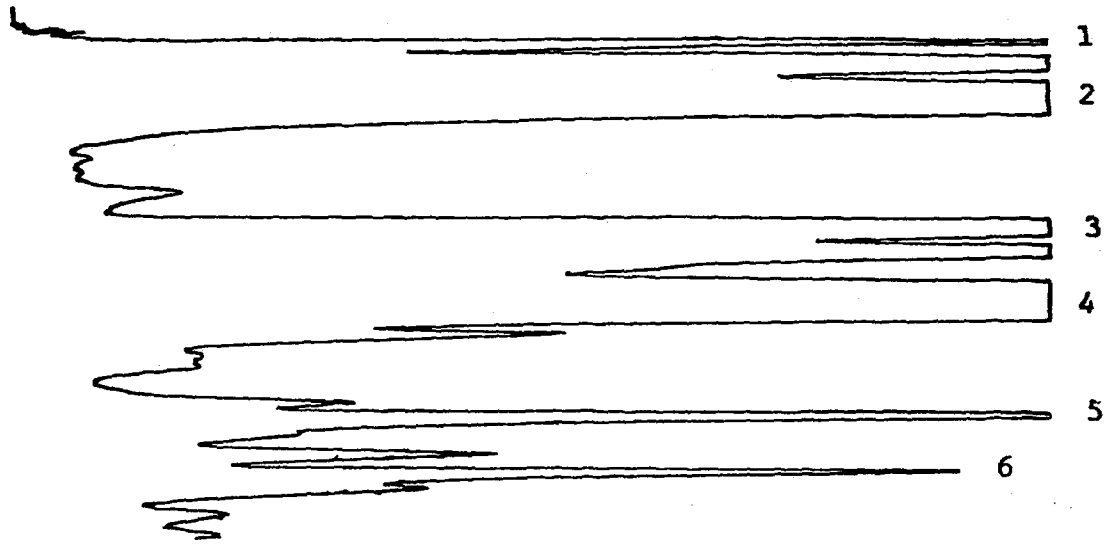
PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.317	2307135			33.0269	
2	0.55	318754	V		4.563	
3	0.878	3834548	SV		54.892	
4	1.312	11611	T		0.1662	
5	1.665	82771	T		1.1849	
6	2.008	194196	TV		2.7799	
7	4.618	5713			0.0818	
8	5.512	48227			0.6904	
9	6.13	9675	V		0.1385	
10	6.543	7779	V		0.1114	
11	7.1	110934	V		1.588	
12	7.682	15304	V		0.2191	
13	8.558	12911	V		0.1848	
14	10.227	4184			0.0599	
15	10.642	10792	V		0.1545	
16	11.61	2527			0.0362	
17	12.133	8560	V		0.1225	
TOTAL		6985616			100	

Şekil E.2.12. Örnek 14'e Ait Derişik Çözeltinin Kromatogramı

EK-3

SCE SONRASI SU DESTİLASYONUyla ELDE EDİLEN
ESANSİYEL YAĞLAR'A AİT KROMATOGRAMLAR

1. Pinene
2. 1, 8 cineole
3. Terpineol
4. Terpinil asetat
5. Metil eugenol
6. Eugenol

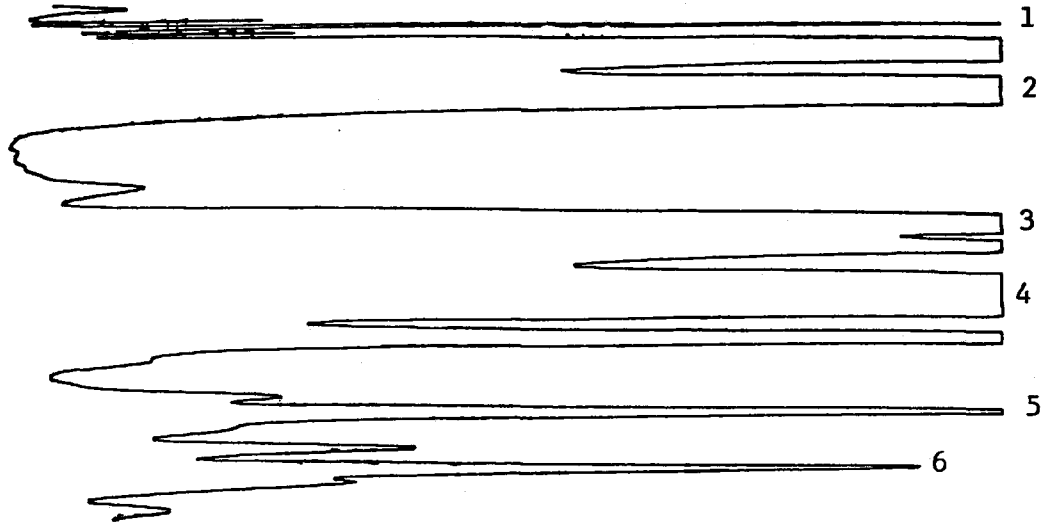


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1987

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.59	2508	V		0.0173	
2	0.81	17715	V		0.1225	
3	1.008	278611	V		1.9266	
4	1.522	816483	V		5.6459	
5	2.66	6381484	SV		44.1271	
6	3.992	3407	T		0.0236	
7	4.883	30210	T		0.2089	
8	5.888	1128558	V		7.8038	
9	6.505	852704	V		5.8963	
10	7.932	3262203	V		22.5577	
11	8.252	603772	V		4.175	
12	8.643	141986	V		0.9818	
13	9.152	58236	V		0.4027	
14	10.438	74425			0.5146	
15	10.857	373002	V		2.5793	
16	11.781	113814	V		0.787	
17	12.31	218857	V		1.5134	
18	12.688	81143	V		0.5611	
19	13.378	19654			0.1359	
20	13.923	2842			0.0197	
TOTAL		4461598			100	

Şekil E.3.1. Örnek 2 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

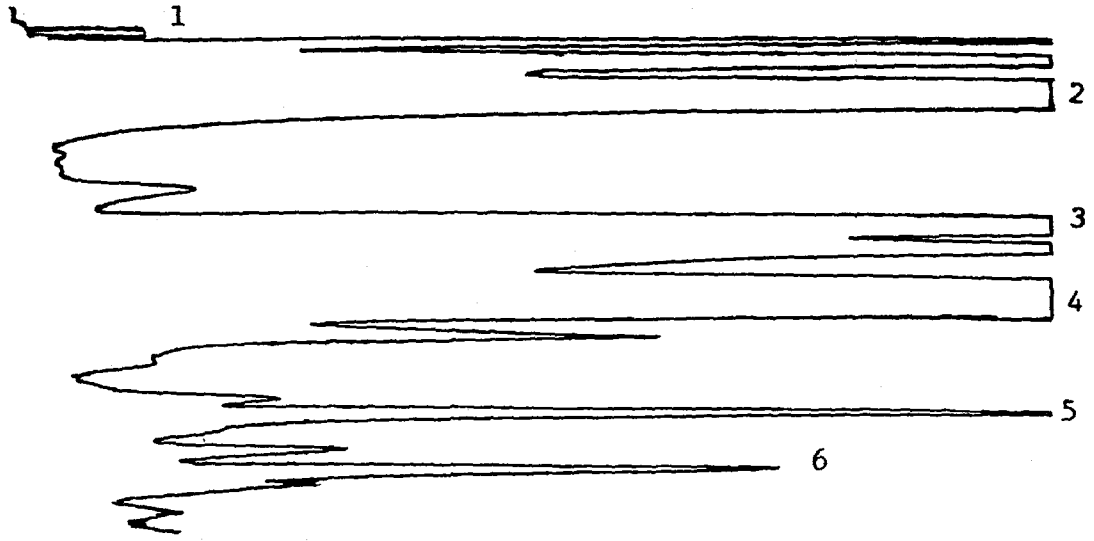


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1981

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.118	11628			0.0963	
2	0.438	4229			0.035	
3	0.577	192067	V		1.5907	
4	0.777	15091	V		0.125	
5	0.967	112503	V		0.9318	
6	1.135	239172	V		1.9802	
7	1.425	583969	V		4.8365	
8	2.402	3768426	V		31.2103	
9	4.835	60199	V		0.4986	
10	5.917	1082977	V		8.9693	
11	6.443	622011	V		5.1515	
12	7.835	3105859	V		25.7229	
13	8.158	561387	V		4.6494	
14	8.912	861298	V		7.1333	
15	10.407	72445			0.6	
16	10.818	359474	V		2.9772	
17	11.762	109654	V		0.9032	
18	12.303	367273	V		2.5449	
19	13.343	5242			0.0434	
TOTAL		12074300			100	

Şekil E.3.2. Örnek 4 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

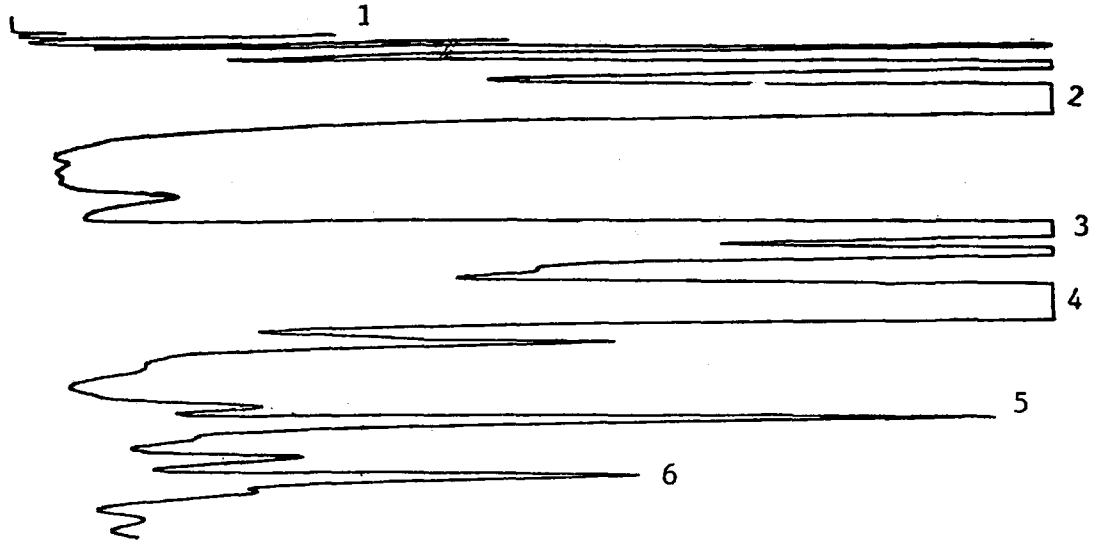


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1960

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.59	6500	V		0.0534	
2	0.787	8446	V		0.0693	
3	0.987	229692	V		1.8858	
4	1.49	694908	V		5.7054	
5	2.522	4883422	SV		40.094	
6	3.907	2003	T		0.0164	
7	4.842	42916	T		0.3524	
8	5.848	1034978	V		8.4974	
9	6.453	674779	V		5.5401	
10	7.888	3138778	V		25.7701	
11	8.198	551470	V		4.5277	
12	6.795	237942	V		1.9536	
13	10.4	61065	V		0.5014	
14	10.808	293583	V		2.4104	
15	11.742	74428	V		0.6111	
16	12.278	232483	V		1.9088	
17	13.355	12526			0.1028	
TOTAL		12179918			100	

Şekil E.3.3. Örnek 5 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

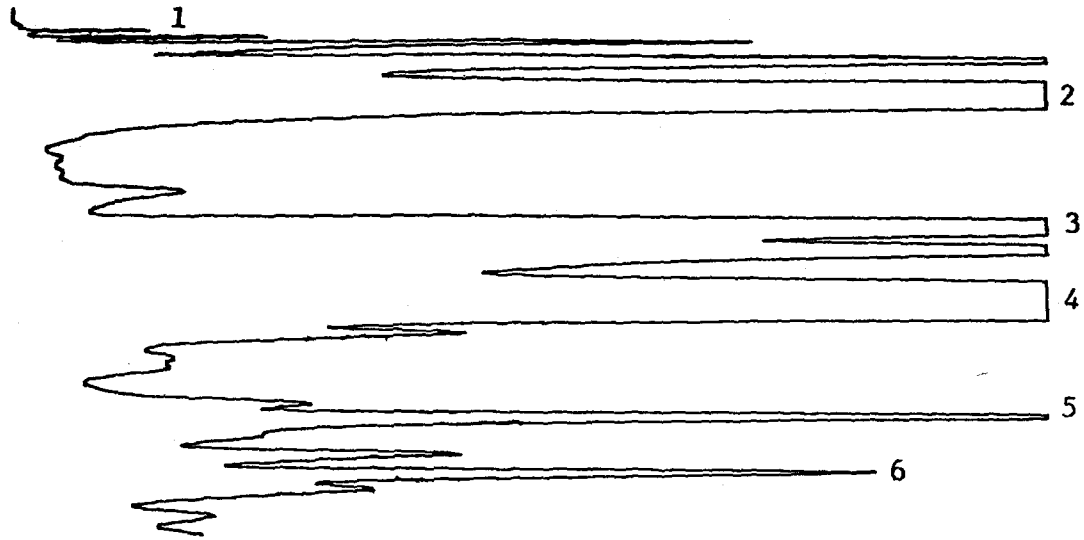


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1975

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.573	11512	V		0.1034	
2	0.777	25376	V		0.2279	
3	0.957	186540	V		1.6752	
4	1.448	557774	V		5.0091	
5	2.477	4835906	SV		43.4293	
6	3.887	2588	T		0.0232	
7	4.822	36121	T		0.3244	
8	5.818	985994	V		8.8548	
9	6.413	619542	V		5.5639	
10	7.802	2583231	V		23.1989	
11	8.152	500398	V		4.4939	
12	8.785	220224	V		1.9777	
13	10.375	54372			0.4883	
14	10.802	251334	V		2.2571	
15	11.738	64360	V		0.578	
16	12.278	189172	V		1.6989	
17	13.333	10686			0.096	
TOTAL		11135124			100	

Şekil E.3.4. Örnek 6 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su
Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

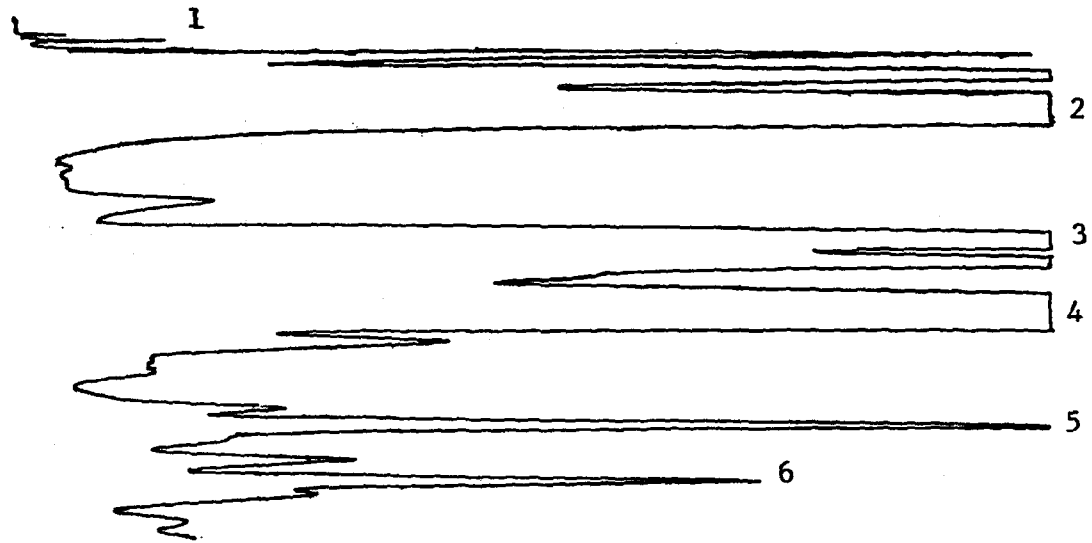


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1998

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.568	6072	V		0.0586	
2	0.783	14476	V		0.1397	
3	0.967	127816	V		1.2338	
4	1.472	390479	V		3.7694	
5	2.477	4023342	SV		38.8385	
6	3.913	2348	T		0.0227	
7	4.827	36848	T		0.3557	
8	5.813	919459	V		8.8758	
9	6.418	651931	V		6.2933	
10	7.82	2567813	V		24.7879	
11	8.182	669313	V		6.4611	
12	8.582	113919	V		1.0997	
13	9.18	51745	V		0.4995	
14	10.418	67032			0.6471	
15	10.82	332820	V		3.2128	
16	11.767	104580	V		1.0095	
17	12.268	191328	V		1.8469	
18	12.677	69916	V		0.6749	
19	13.352	17926			0.173	
TOTAL		10359156			100	

Şekil E.3.5. Örnek 7 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su
Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

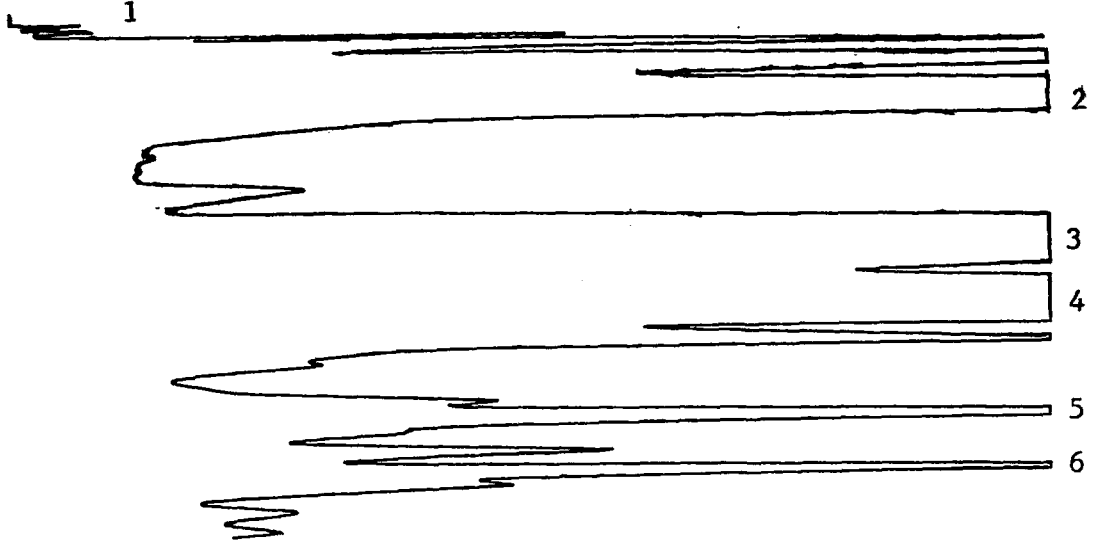


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1963

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.588	6733	V		0.0562	
2	0.807	11374	V		0.0948	
3	1.007	188211	V		1.5693	
4	1.515	617706	V		5.1503	
5	2.57	5190795	SV		43.2797	
6	3.948	2441	T		0.0204	
7	4.865	45166	T		0.3766	
8	5.855	998451	V		8.3249	
9	6.448	672074	V		5.6036	
10	7.862	3397760	V		28.3298	
11	8.615	152340	V		1.2702	
12	9.423	26996	V		0.2251	
13	10.405	62410			0.5204	
14	10.812	296015	V		2.4681	
15	11.745	80169	V		0.6684	
16	12.288	177186	V		1.4773	
17	12.647	52367	V		0.4366	
18	13.388	12860			0.1073	
19	13.962	2537			0.0211	
TOTAL		11993599			100	

Şekil E.3.6. Örnek 8 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su
Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

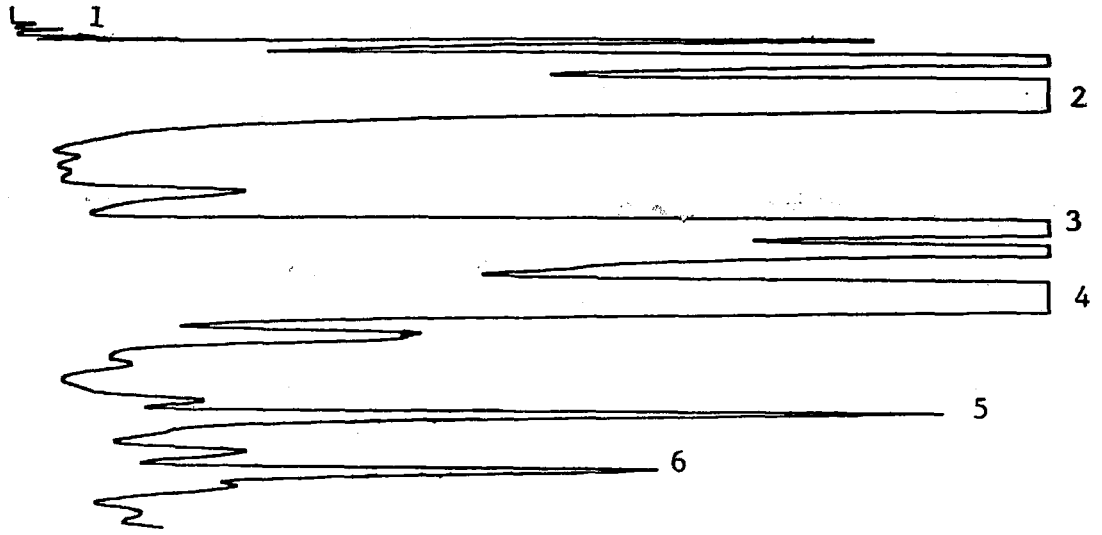


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1972

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.463	3697			0.0224	
2	0.61	6185	V		0.0375	
3	0.825	44593	V		0.2703	
4	1.023	221607	V		1.3435	
5	1.525	676731	V		4.1027	
6	2.593	5811688	SV		35.2336	
7	3.965	2408	T		0.0146	
8	4.882	55369	T		0.3357	
9	5.912	1482123	V		8.9854	
10	6.525	989284	V		5.9976	
11	8.073	5535085	V		33.5567	
12	8.913	500099	V		3.0319	
13	10.885	625624	V		3.7229	
14	11.8	134790	V		0.8172	
15	12.318	383801	V		2.3268	
16	13.405	21335			0.1312	
TOTAL		16494713.			100	

Şekil E.3.7. Örnek 9 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonuyl Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

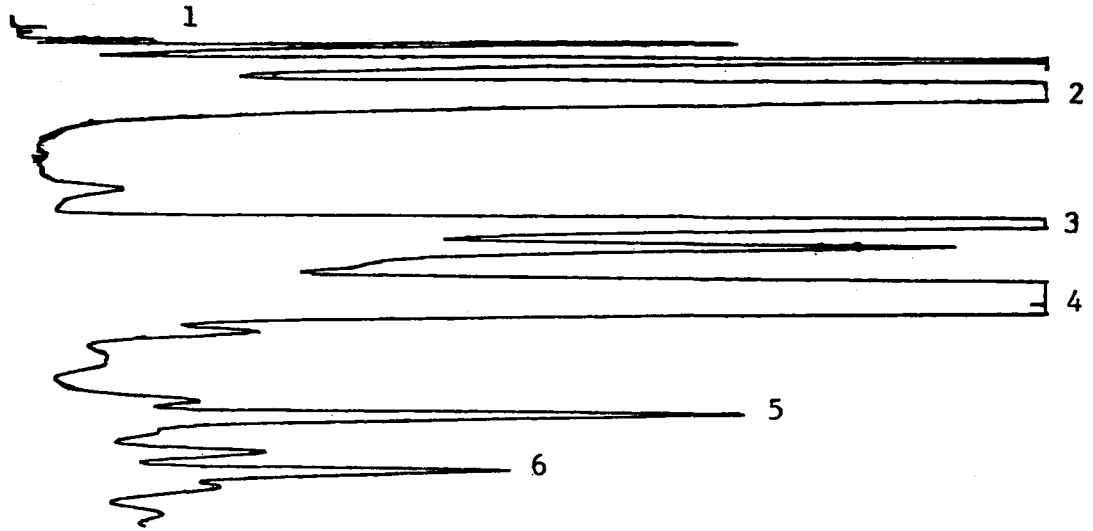


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1965

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.592	2293	V		0.0184	
2	0.787	5737	V		0.046	
3	0.975	160163	V		1.2839	
4	1.458	624760	V		5.0082	
5	2.573	6168625	SV		49.4494	
6	3.912	4103	T		0.0329	
7	4.84	56163	T		0.4502	
8	5.822	901275	V		7.2249	
9	6.465	722175	V		5.7892	
10	7.84	3128194	V		25.0765	
11	8.635	152324	V		1.2211	
12	9.373	21862	V		0.1753	
13	10.382	41148			0.3299	
14	10.798	232845	V		1.8665	
15	11.723	57539	V		0.4612	
16	12.282	186935	V		1.4985	
17	13.345	8491			0.0681	
TOTAL		12474625			100	

Şekil E.3.8. Örnek 10 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

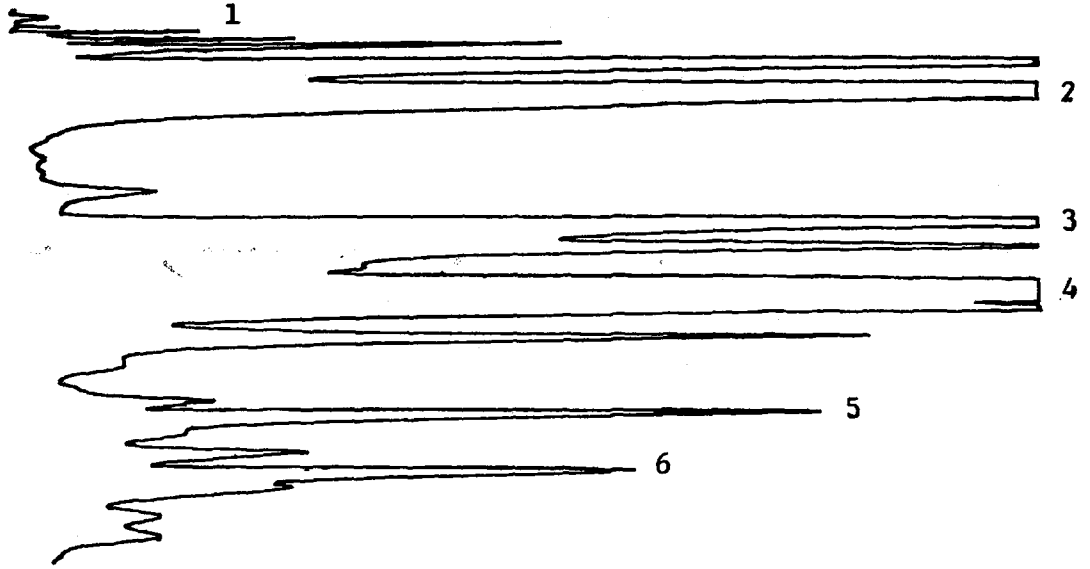


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 2003

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	PK	IDNO	CONC	NAME
1	0.75	7332	V		0.1038	
2	0.917	94392	V		1.3361	
3	1.375	294314	V		4.166	
4	2.308	2972673	SV		42.0782	
5	3.793	2103	T		0.0298	
6	4.707	23519	T		0.3329	
7	5.678	624071	V		8.8337	
8	6.3	391220	V		5.5377	
9	7.607	1698350	V		24.0402	
10	8.008	428750	V		6.069	
11	8.492	62260	V		0.8313	
12	9.112	30263	V		0.4284	
13	10.303	42330			0.5992	
14	10.725	189892	V		2.6879	
15	11.663	53896	V		0.7629	
16	12.2	104756	V		1.4828	
17	12.578	34111	V		0.4623	
18	13.308	10402			0.1472	
TOTAL		7064631			100	

Şekil E.3.9. Örnek 11 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

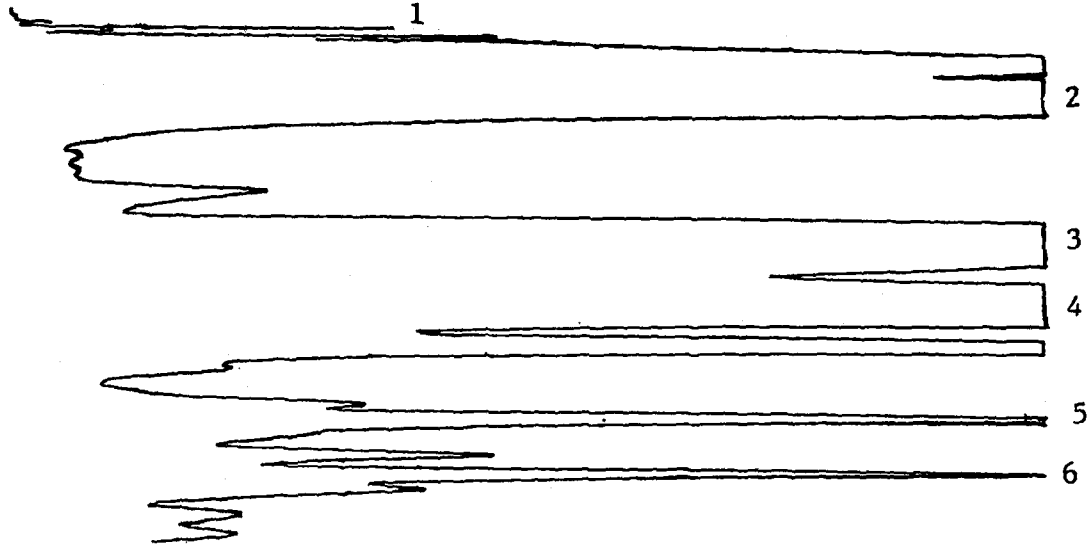


CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1961

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.197	4399			0.0619	
2	0.58	6835			0.0962	
3	0.8	23693	V		0.3335	
4	0.98	78795	V		1.1093	
5	1.483	196855	V		2.7713	
6	1.603	200159	V		2.8178	
7	2.397	2447722	SV		34.4583	
8	4.795	29090	T		0.4095	
9	5.762	639802	V		9.0069	
10	6.38	368406	V		5.1863	
11	6.843	69574	V		0.9794	
12	7.667	1752192	V		24.6668	
13	8.035	297306	V		4.1854	
14	8.758	251194	V		3.5362	
15	9.385	27851	V		0.3921	
16	10.345	57937	V		0.8156	
17	10.78	239484	V		3.3714	
18	11.713	86764	V		1.2214	
19	12.27	244667	V		3.4443	
20	13.333	41452	V		0.5835	
21	13.847	39266			0.5528	
TOTAL		7103440			100	

Şekil E.3.10. Örnek 12 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu ile Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram

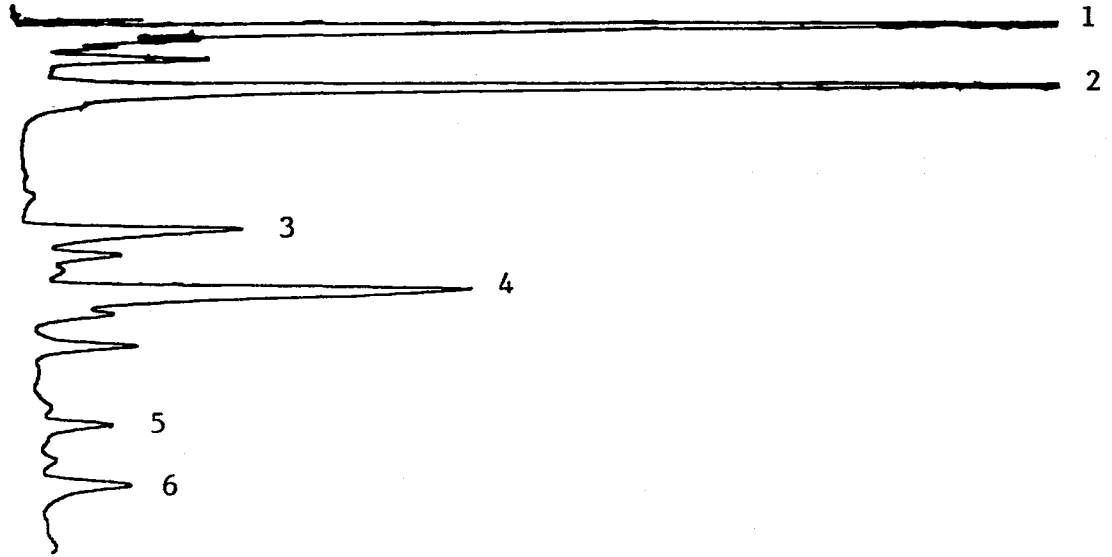


CHROMATOPAC C-86A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1955

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.552	19786	V		0.1196	
2	0.782	71551	V		0.4325	
3	0.962	148784	V		0.8993	
4	1.27	221595	V		1.3394	
5	1.48	599105	V		3.6212	
6	2.507	6697066	SV		40.479	
7	3.873	2748	T		0.0166	
8	4.817	59075	T		0.3571	
9	5.842	1286611	V		7.7767	
10	6.45	945923	V		5.7174	
11	7.933	4525645	V		27.3543	
12	8.963	1022329	V		6.1793	
13	10.41	74058			0.4476	
14	10.827	420324	V		2.5406	
15	11.763	115257	V		0.6966	
16	12.275	237279	V		1.4342	
17	12.667	75445	V		0.456	
18	13.347	19281			0.1165	
19	13.865	2683			0.0162	
TOTAL		16544537			100	

Şekil E.3.11. Örnek 13 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağa Ait Kromatogram



CHROMATOPAC C-R6A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 1984

FILE 5
METHOD 41

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.427	2570			0.1116	
2	0.578	1633084	SV		70.9446	
3	0.972	5075	T		0.2205	
4	1.138	2967	T		0.1289	
5	1.472	25352	T		1.1013	
6	2.247	252949	TV		10.9886	
7	5.052	4117	TV		0.1788	
8	5.997	64065	T		2.7831	
9	6.623	24710	TV		1.0734	
0	7.023	12106	TV		0.5259	
11	7.602	160648	TV		6.9780	
12	8.207	21134	TV		0.9181	
13	9.045	28220	TV		1.2259	
14	9.67	2774	TV		0.1205	
15	10.658	6319	TV		0.2745	
16	11.132	21058	TV		0.9148	
17	12.045	4950	TV		0.215	
18	12.725	29819	TV		1.3954	
TOTAL		2301913			100	

Şekil E.3.12. Örnek 13 SCE Sonucunda Yaprak İçerisinde Kalan ve Su
Destilasyonu Alınan Esansiyel Yağ Ait Kromatogram