



T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Terpenik İçerikli Bitkilerden Uçucu Yağ Elde Etme Kinetiğinin
Kullanılan Yöntemlere Bağlı Olarak Araştırılması**

Rahman İSKANDAROV

DANIŞMAN
Prof. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, [Tarih girmek için burayı tıklatın.] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [.....,nda [.....] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Unvan|Adı SOYADI|(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Fakülte]

[Unvan|Adı SOYADI|
Üniversite|
Fakülte]

[Unvan|Adı SOYADI|
Üniversite|
Fakülte]

[Unvan|Adı SOYADI|
Üniversite|
Fakülte]

[Unvan|Adı SOYADI|
Üniversite|
Fakülte]



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa’nın aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 36202 numaralı projesi ile desteklenmiştir..

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım zamanı her zaman yol gösteren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen, çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Lutfullah Muhammed SEVGİLİ'ye en içten duygularıyla teşekkür ederim.

MERLAB'da yaptırmış olduğumuz analizler ile ilgilenen Sayın Öğr. Gör. Eren YILDIRIM'a da ayrıca teşekkür ederim.

Aralık 2022

Rahman İSKANDAROV

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. UÇUCU YAĞLI BİTKİLER.....	3
2.2. BİBERİYE (<i>ROSMARINUS OFFICINALIS L.</i>) BİTKİSİ	5
2.3. BİBERİYE (<i>ROSMARINUS OFFICINALIS L.</i>) TÜRLERİ	7
2.4. BİBERİYE (<i>ROSMARINUS OFFICINALIS L.</i>) KULLANIM AMAÇLARI	8
2.5. UÇUCU YAĞLAR.....	11
2.5.1. Uçucu Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	11
2.5.2. Uçucu yağların kimyasal yapıları.....	12
2.5.3. Uçucu Yağların Sınıflandırılması.....	15
2.5.4. Uçucu Yağ Elde Etme Metotları	16
2.6. ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ	32
2.6.1. Atomik Grup Katkı Modeli İle Çözünürlük Parametresi Hesaplanması	32
2.7. KAYNAK ÖZETLERİ	36
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	40
3.1. KİMYASAL MADDELER.....	40
3.1.1. Etanol.....	40
3.1.2. Metanol	41
3.1.3. n-Heptan.....	42
3.1.4. n-Hekzan	43
3.1.5. n-Oktan	44

3.1.6. Etil laktat.....	45
3.1.7. Sikloheksan.....	46
3.1.8. Etilen Glikol.....	47
3.1.9. Dimetil Süksinat.....	48
3.1.10. Dimetil Glutarat.....	49
3.2. UÇUCU YAĞIN ELDE EDİLMESİ.....	50
3.2.1. SU-BUHAR DESTİLLASYONU.....	50
3.2.2. Soxhlet Ekstraksiyonu.....	53
3.2.3. Ev Tipi Mikrodalga ile Mikrodalga Ekstraksiyonu.....	54
3.2.4. Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction).....	54
3.2.5. Şişme Kinetiği Deneyleri.....	55
4. BULGULAR.....	57
4.1. SU-BUHAR DESTİLLASYONU VERİLERİ.....	57
4.1.1. Elek analizi.....	59
4.2. SOXHLET EKSTRAKSİYONU VERİLERİ.....	60
4.3. EV TİPİ MİKRODALGA İLE MİKRODALGA EKSTRAKSİYON VERİLERİ.....	60
4.4. ANALİZ SONUÇLARI.....	60
4.5. ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU VERİLERİ.....	64
4.5.1. VKH Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı.....	64
4.5.2. HOY Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı.....	67
4.5.3. Beerbower Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı.....	70
4.5.4. T.A. Albahri Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı.....	72
4.6. ŞİŞME KİNETİĞİ VERİLERİ.....	76
4.6.1. Çanakkale biberiyesinin şişme mekanizmasına ait parametre değerleri.....	77
4.6.2. Manisa biberiyesinin şişme mekanizmasına ait parametre değerleri.....	78
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	80
KAYNAKLAR.....	83
EKLER.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2. 1: Çiçekleri açmış olan biberiye bitkisi	6
Şekil 2. 2: Monoterpenler	12
Şekil 2. 3: Farnesen	13
Şekil 2. 4: Terpinol.....	13
Şekil 2. 5: Tujon.....	14
Şekil 2. 6: Linalil Asetat	14
Şekil 2. 7: Öjenol.....	15
Şekil 2. 8: Soğuk Pres Yağ Makinesi	18
Şekil 2. 9: Basit Destilasyon Düzeneği	19
Şekil 2. 10: Su Destilasyonu Şeması	19
Şekil 2. 11: Su destilasyonunda kullanılan Clevenger aleti.....	21
Şekil 2. 12: Buhar Destilasyonu Şeması	22
Şekil 2. 13: Vakum Destilasyonu Düzeneği	22
Şekil 2. 14: Yaseminden Anfloraj Yapımı	25
Şekil 2. 15: Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı	27
Şekil 2. 16: Fitosol Tekniği ile Ekstraksiyon Şeması	28
Şekil 2. 17: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon	29
Şekil 2. 18: Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu	30
Şekil 2. 19: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Sistemi. 1) CO ₂ tüpü, 2) şırınga pompası, 3) katkı maddesi ekleme pompası, 4) ekstraktör, 5) kontrol birimi, 6) basınç düşürme birimi, 7) ürün toplama kabı.....	32
Şekil 3. 1: Etanol molekülünün açık formülü	41

Şekil 3. 2: Metanol molekülünün açık formülü	41
Şekil 3. 3: n-Heptan molekülünün açık formülü.....	42
Şekil 3. 4: n-Hekzan molekülünün açık formülü	43
Şekil 3. 5: n-Oktan molekülünün açık formülü.....	44
Şekil 3. 6: Etil laktat molekülünün açık formülü	45
Şekil 3. 7: Sikloheksan molekülünün açık formülü	46
Şekil 3. 8: Etilen Glikol molekülünün açık formülü	47
Şekil 3. 9: Dimetil Süksinat molekülünün açık formülü	48
Şekil 3. 10: Dimetil Glutarat molekülünün açık formülü.....	49
Şekil 3. 11: 2 L'lik balonla kurulmuş destilasyon düzeneği.....	50
Şekil 3. 12: 0.5 L'lik balonla kurulmuş destilasyon düzeneği.....	51
Şekil 3. 13: Biberiyenin havanda öğütüldikten önceki ve sonraki şekli.....	52
Şekil 3. 14: Biberiyenin farklı boyutlarının şekli.....	52
Şekil 3. 15: Dolgu maddesi kullanılarak hazırlanan deney	53
Şekil 3. 16: Ev tipi mikrodalga ekstraksiyon aparatı	54
Şekil 3. 17: Ekstraksiyon sonrası deney şişeleri	55
Şekil 3. 18: Biberiyenin deneyden önceki ve sonraki halleri.....	56
Şekil 4. 1: Çanakkale ve manisa biberiyelerinin kompozisyon dağılımı, beyaz sütun, Çanakkale, desenli sütun Manisa.....	62
Şekil 4. 2: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Çanakkale biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ).....	63
Şekil 4. 3: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Manisa biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ).....	63
Şekil 4. 4: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Metanol ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon).....	75
Şekil 4. 5: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (n-Heptan ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon).....	75

Şekil 4. 6: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (n-Hekzan ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon)	76
Şekil 4. 7: Çanakkale biberiyesi şişme deneyleri grafiği.....	76
Şekil 4. 8: Manisa biberiyesi şişme deneyleri grafiği	77
Şekil 4. 9: Çanakkale biberiyesinin Kuvvet denklemine ait grafik.....	77
Şekil 4. 10: Çanakkale biberiyesinin Vergnaud denklemine ait grafik.....	77
Şekil 4. 11: Manisa biberiyesinin Kuvvet denklemine ait grafik.....	78
Şekil 4. 12: Manisa biberiyesinin Vergaud denklemine ait grafik.....	78

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2. 1: Bitkisel Materyallerin Ekstraksiyonunda Kullanılan Yöntemlerin Uygulama Koşulları [68].....	23
Tablo 2. 2: Süperkritik sıvı CO ₂ 'de çözünebilen madde grupları .	31
Tablo 3. 1: Ekstraksiyonu sırasında kullanılan kimyasallar.....	40
Tablo 3. 2: Etanol özellikleri.....	41
Tablo 3. 3: Metanol özellikleri.....	42
Tablo 3. 4: n-Heptan özellikleri.....	43
Tablo 3. 5: n-Hekzan özellikleri.....	44
Tablo 3. 6: n-Oktan özellikleri.....	45
Tablo 3. 7: Etil laktat özellikleri.....	46
Tablo 3. 8: Sikloheksan özellikleri.....	47
Tablo 3. 9: Etilen Glikol özellikleri.....	48
Tablo 3. 10: Dimetil Süksinat özellikleri.....	49
Tablo 3. 11: Dimetil Glutarat özellikleri.....	49
Tablo 4. 1: 1.5 mm boyutlu Çanakkale (100g) biberiye deney sonuçları.....	57
Tablo 4. 2: 855 mic boyutlu Çanakkale (100g) biberiye deney sonuçları.....	57
Tablo 4. 3: 650 mic boyutlu Çanakkale (100g) biberiye deney sonuçları.....	58
Tablo 4. 4: 1.5 mm boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları.....	58
Tablo 4. 5: 855 mic boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları.....	58
Tablo 4. 6: 650 mic boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları.....	59
Tablo 4. 7: GC-MS Analizi Bileşenler Tablosu (Çanakkale ve Manisa biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ).....	60

Tablo 4. 8: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (VKH Metodu).....	64
Tablo 4. 9: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (VKH Metodu).....	65
Tablo 4. 10: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (VKH Metodu).....	65
Tablo 4. 11: VKH Metoduna ait fonksiyonel grup parametre değerleri.....	66
Tablo 4. 12: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (HOY Metodu).....	67
Tablo 4. 13: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (HOY Metodu).....	68
Tablo 4. 14: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (HOY Metodu).....	68
Tablo 4. 15: Hoy Metoduna ait fonksiyonel grup parametre değerleri.....	68
Tablo 4. 16: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (Beerbower Metodu).....	70
Tablo 4. 17: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (Beerbower Metodu).....	71
Tablo 4. 18: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (Beerbower Metodu).....	71
Tablo 4. 19: Beerbower Metoduna ait fonksiyonel grup parametreleri.....	71
Tablo 4. 20: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (T.A. Albahri Metodu).....	72
Tablo 4. 21: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (T.A. Albahri Metodu).....	73
Tablo 4. 22: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünlük parameter değerleri (T.A. Albahri Metodu).....	73
Tablo 4. 23: T.A. Albahri Metoduna ait fonksiyonel grup parametreleri.....	74
Tablo 4. 24: (Çanakkale) Kuvvet denklemi ve Vergnaud denklemine göre n ve k değerleri.....	78
Tablo 4. 25: (Manisa) Kuvvet denklemi ve Vergaud denklemine göre n ve k değerleri.....	79

SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
δ_t	: Toplam çözünürlük parametresi
δ_d	: Dispersif bağı çözünürlük parametresi
δ_p	: Polar bağı çözünürlük parametresi
δ_h	: Hidrojen bağı çözünürlük parametresi
F_p	: Polar komponentlerin molar etkileşim sabiti
F_d	: Dispersif komponentlerin molar etkileşim sabiti
E_{hi}	: H-bağı enerjisi
T_{cr}	: Kritik sıcaklık
T_b	: Kaynama sıcaklığı
V	: Çözücünün molar hacmi
F_t	: Molar çekim fonksiyonu
Δ_T	: İdeallikten sapma sebebiyle Lyderson düzeltme faktörü
N_i	: i fonksiyonel grubunun sayısı
B	: Taban değeri sabiti
δ_i	: Grup katkı hesaplarında tekrar eden polimer grubu
$\Delta\delta_t$: Toplam çözünürlük parametresi farkı
$\Delta\delta_d$: Dispers çözünürlük parametresi farkı
$\Delta\delta_p$: Polar çözünürlük parametresi farkı
$\Delta\delta_h$: H-bağı çözünürlük parametresi farkı

Kısaltmalar	Açıklama
R-134a	: Sıvılaştırılmış 1,1,1,2-tetrafloroetan gazı
VKH	: VAN KREVELEN HOFTYZER
SGC	: Structural Group Contribution
GC-MS	: Gaz kromatografi cihazı

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Terpenik İçerikli Bitkilerden Uçucu Yağ Elde Etme Kinetiğinin Kullanılan Yöntemlere Bağlı Olarak Araştırılması

Rahman İSKANDAROV

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Lutfullah M. SEVGİLİ

Anayurdu Akdeniz havzası olan, ülkemizde Güney ve Batı Anadolu kıyı şehirlerinde yetişen, çokyıllık çalı görünüşlü bitki olan biberiyenin iki farklı coğrafyada üretilmiş, terpenle zengin türünün uçucu yağ içeriğini farklı yöntemlerle optimize ederek yüksek verim elde etmek hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalarda buhar destilasyonu ve ev tipi mikrodalga ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmış olup, tanecik boyutu, dolgu maddesi kullanımı ve bitkinin kuru ve belli oranda ıslatılmış olarak kullanımının verime etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı fonksiyonel gruplara sahip çözücüler ile bitkinin uçucu yağının ekstraksiyonunda elde edilen uçucu yağın komponentlerinin ve çözücünün çözünürlük parametreleri arasında nasıl bir ilişki bulunduğu da araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, kullanılan boyutlardan en iyi sonuç 650 mic boyuta kadar öğütülmüş biberiyelerden alınmıştır. Verimi arttırmak için biberiyeler rashig halkaları ile karıştırılmış en iyi sonuç her bir boyut için 150g dolgu maddesi kullanarak elde edilmiştir. Dolgu miktarının artırılması ile verimin düştüğü gözlenmiştir. Elde edilen analiz sonuçlarına göre, Çanakkale biberiyesinde ağırlıklı olarak 1,8-Cineol (%24.27), α -Thujene (%21.51), Camphor (%11.38) ve Borneol (%9.84) bakımından zengin olup, Manisa biberiyesinde ise komponent dağılımı Çanakkale biberiyesine benzemekle birlikte kompozisyonların ağırlıklı olarak α -Thujene (%19.90), 1,8-Cineol (%13.79), Camphor (%12.19) ve Borneol (%8.52) bakımından zengin olduğu görülmüştür. Çözünürlük parametre değerleri 4 ayrı grup katkı modeli ile hesaplanmış, yapılan hesaplarda Van Krevelen-Hofter metodu kompozisyon

ile uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır. Buna göre, metanol ekstraktında %49.81 ile en yüksek kompozisyona sahip Estragol komponentinin çözünürlük parametresi değeri metanolünkine en yakın olması beklenmektedir. Çözünürlük parametreleri farkına bakıldığında dispers komponente bağılı olan $\Delta\delta_d$ değeri 0.11 olarak hesaplanmış olup bu değer diğeri komponentlere kıyasla en düşük değerdir. Buradan da kompozisyon ile uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır. Benzer sonuç n-Hekzan ve n-Heptan için de elde edilmiştir. Ancak bu ekstraktlarda en yüksek kompozisyon p-Cymene komponentinde elde edilmiş olup, çözünürlük parametresi farkı da en düşük çıkmıştır. Bu da kompozisyon ile çözünürlük parametresi arasındaki uyumun göstergesidir.

Aralık 2022, 115. sayfa.

Anahtar kelimeler: Biberiye, uçucu yağ, ekstraksiyon, destilasyon, çözünürlük parametresi.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

**Investigation of Essential Oil Extraction Kinetics from Terpenic Containing
Plants Depending on the Methods Used**

Rahman ISKANDAROV

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Lutfullah M. SEVGILI

It is aimed to obtain high yield by optimizing the essential oil content of the terpene-rich species produced in two different geographies of rosemary, which is a perennial shrub-like plant that grows in the coastal cities of Southern and Western Anatolia in our country, whose homeland is the Mediterranean basin. Steam distillation and domestic microwave extraction methods were used in the studies, and the effects of particle size, packing material and the use of the plant as dry and wet to a certain extent on yield were investigated. In addition, the relationship between the solvents with different functional groups and the components of the essential oil obtained in the extraction of the essential oil of the plant and the solubility parameters of the solvent was also investigated.

According to the results obtained, the best results from the sizes used were obtained from ground rosemary up to 650 mic. Rosemary mixed with rashig rings to increase yield was best achieved by using 150g of packing material for each size used. It was observed that the yield decreased with increasing the amount of packing material. According to the analysis results obtained, Çanakkale rosemary is predominantly rich in 1,8-Cineol (24.27%), α -Thujene (21.51%), Camphor (11.38%) and Borneol (9.84%), while the component distribution in Manisa rosemary is similar to Çanakkale rosemary. Although the compositions were similar, it was observed that the compositions were predominantly rich in α -Thujene (19.90%), 1,8-Cineol (13.79%), Camphor (12.19%) and Borneol (8.52%).

The solubility parameter values were calculated with 4 different group additive models, and the Van Krevelen-Hoftyzer method was found to be compatible with the composition in the calculations. Accordingly, it is expected that the solubility parameter value of the Estragole component, which has the highest composition in methanol extract with 49.81%, will be closest to that of methanol. Considering the difference in solubility parameters, the $\Delta\delta_d$ value depending on the disperse component was calculated as 0.11 and this value is the lowest value compared to the other components. From here, it turns out that it is compatible with the composition. Similar results were obtained for n-Hexane and n-Heptane. However, in these extracts, the highest composition was obtained in the p-Cymene component, and the difference in solubility parameters was the lowest. This is an indication of the compatibility between the composition and the solubility parameter. |

December 2022, |115. |pages.

Keywords: |Rosemary, essential oil, extraction, distillation, solubility parameter. |

1. GİRİŞ

Sağlıkla alakalı çalışmaların günümüzde yüksek hızla artması ve artan farkındalıkla beraber saf, doğal, katkısız ve organik olana yönelim giderek artmıştır. Günümüzde insanların organik ve doğal olana dönme çabasıyla beraber uçucu yağlara karşı olan ilgi de devamlı olarak artmaya devam etmiştir. Aromatik ve tıbbi bitkiler ve bu materyallerden üretilmekte olan uçucu yağlardan, uzun zamandan bu yana özellikle şifa ve tedavi amaçlı, gıda endüstrisinde ise aroma verici ve koruyucu olarak yararlanılmıştır. Değişen ve gelişen teknolojiyle birlikte kullanımı gittikçe artmakta olan yapay katkı maddelerinin tıbbi açıdan pek çok yan etkilerinin bilimsel olarak ortaya konması ve virüs, mikrop gibi organizmaların sentetik antifungal, antibiyotiklere karşı mukavemet oluşturmaları gibi nedenler, aromatik ve tıbbi bitkilerin ve bunların mamulleri olan uçucu yağ ve ekstraktların kullanımını yeniden ön plana çıkararak, bu türlerin özellikle insan hayatını doğrudan etkileyen kısımlarda (tıp, organik tarım uygulamaları, gıda) kullanımının yaygınlaştırılması ve geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaları hızlandırmışlardır. Uçucu yağların anti- etkilerine (alerjenik, fungal, biyotik, mikrobiyal, mutajenik) yönelik yapılan araştırmaların sonuçları büyük oranda olumludur. Bu sayede özüt ve uçucu yağ kullanımı etkili ve alternatif bir çözüm yolu olarak kabul edilir. Uçucu yağların çoğunda mutajenik etki görülmemesi, bu yağların bir çok sentetik katkı maddesinin yerine geçebilecek potansiyel kaynak olduğu kanıtlanmaktadır [1].

Bitkiler yıllardır insanların yaşam kalitesini ve sağlığını artırmak amacı ile kullanılmıştır. Türkiye sahip olduğu bitki türleri bakımından dünyanın zengin ülkelerinden biridir. Ülkemizde fazla sayıda kültür bitkisinin yetişmesi için elverişli toprak yapısı ve iklim koşulu bulunmaktadır. Ülkemizde kayıtlı olarak yaklaşık 174 familyaya ait olan 1251 cins, 12000 tür ve onların alttürleri vardır. Yaklaşık 500 tanesi tıbbi olarak kullanılan bu bitkilerin 200 kadarı hem aromatik hem de tıbbi amaçlı kullanılmakta ve ihraç edilmektedirler[2].

Uçucu yağların elde edilmesinde presleme, ekstraksiyon ve destilasyon işlemleri çok kullanılır. Bu metodlar daha çok geleneksel metodlar olarak adlandırılmaktadır. Üstelik, geleneksel metodlarla alternatif olarak bulunmuş olan ileri teknolojik metodlar da vardır. Bu anda, uçucu olan yağın hangi sebeple kullanılacağı önem kazanmıştır. Günümüzde yapılan araştırmalarda az miktarda çözücü madde kullanmakla, çevre sağlığına olumlu katkılar yapmak yönünde

yoğunlaşmıştır. Üstelik geleneksel çözücüler yerine çevreye sağlıklı yeşil çözücüler kullanmaya yönelik çalışmalara karşı ilgi yüksek hızla artmaktadır.

Rosmarinus officinalis ülkemizde, özellikle kıyı bölgelerinde geniş yayılmış gözükmemektedir. Farklı kaynaklardan elde edilen bitki örneklerinin miktar tayini ve kalite kontrol bakımından hangi farklılıkları göstereceği, bu çalışmada en önemli soruyu oluşturmaktadır. Bu maksatla doğal bir örnek, Kaz dağları-Çanakkale ve Manisa gibi iki farklı lokasyondan alınmıştır.

İçeriğinde oldukça değerli uçucu yağ bileşenlerini barındıran bu bitkinin çok büyük kullanım alanları vardır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda buhar destilasyonu ve ev tipi mikrodalga ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmış olup, tanecik boyutu, dolgu maddesi kullanımı ve bitkinin kuru ve belli oranda ıslatılmış olarak kullanımının verime etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, farklı fonksiyonel gruplara sahip çözücüler ile bitkinin uçucu yağının ekstraksiyonunda elde edilen uçucu yağın komponentlerinin ve çözücünün çözünürlük parametreleri arasında nasıl bir ilişki bulunduğu da araştırılmıştır. Böylelikle, kullanılan çözücünün çözünürlük parametresi ile uçucu yağda bulunabilecek komponentlerin çözünürlük parametreleri grup katkı parametreleri ile hesaplanarak, kullanılan çözücünün fonksiyonel yapısına bağlı olarak hangi komponentleri çekebileceği analiz sonuçları ile ortaya konulmuştur.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. UÇUCU YAĞLI BİTKİLER

Bu bitkiler, özel hücrelerinde kokulu uçucu yağlar içeren bitkilerdir. Uçucu yağlardan 1000'den fazla organik madde çıkarılır. Bu uçucu yağlar, karmaşık organik bileşikler, oksijenden türetilen terpenler, alkoller, aldehitler ve ketonlardan oluşur. Esansiyel yağlar uçucu bileşiklerdir ve deneysel olarak suda çözünmezler.

Zengin yelpaze içinde uçucu yağları üretmede kullanılan bitkiler çok önemli olup, ülkemizde neredeyse 500 türün tedavi amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Doğadan doğrudan olarak toplanıp, ithalat/ihracat yapılan 347 tür mevcuttur. Bu gibi türlerin 104'ünün ihracatı yapılmaktadır.

Birçok uçucu yağ bitkisi doğada kendiliğinden yetişmesine rağmen, ülkemizde çok uzun zamandır anason, haşhaş ve kimyon benzeri baharatların tarımı geleneksel bir şekilde yapılmaktadır. Bununla birlikte son zamanlarda doğa içinde bulunan genetik referansların kullanılmasıyla iktisadi katkısı olan bitki ve türleri de bulunmaktadır. Kekik, defne, ve adaçayı bitkilerini bunlara örnek olarak verebiliriz [3].

Akdeniz ülkeleri çok sayıda aromatik ve tıbbi bitkilerin anavatanıdır. Defne, adaçayı ve kekik yüksek bölgelerde organik olarak yetiştirilmektedir. Bu sayede ülkemiz birçok ülkeye kıyasla fazlasıyla avantajlı durumundadır. Bununla birlikte yaz mevsiminin sıcak ve kurak olması ile bu bitkilerin organik şekilde yani güneş alarak kurutulmasına imkân vermektedir. Tüketici de en çok organik yollarla kurutmayı tercih etmektedir. Ülkemizin Batı bölgesinde bulunan bütün çevresel etkenler de dikkate alındığında, bu tür bitkilerin üretiminin avantajı olduğu fazlasıyla aşıkardır. Tarım ve Orman Bakanlığı, bu gibi aromatik ve tıbbi bitki üretmeyi daha yaygın hale getirmek için bu bitkileri 2015 yılı ile ilk kez teşvik kapsamına almıştır.

Son zamanlarda aromatik ve tıbbi bitkilerin yetiştirilmelerinin yaygınlaşmasının başlıca sebepleri aşağıdaki şekilde sıralanabilmektedir:

- Tüketicilerin özellikle son yıllarda doğal ve organik materyallere yönelimi
- Alternatif tıpta kullanması

- Birim alandaki getirisinin fazla olması
- İhracatının çok olması
- Yetiştirilmesinin diğer ürünlere (pamuk, tütün) oranla bi hayli basit ve yıllık olması.

Uçucu yağ bitkileri; kozmetik, gıda, farmakoloji ve hijyen ürünleri şeklinde değerlendirilmekte birlikte, dünya ihracat- ithalat hacmi gün geçtikçe artmaya devam ediyor. Tıbbi kullanıma uygun olan bitki bazlı ilaçlar ve ürünlerin global piyasası, sıhhat mevzusunda bilinçli tüketicisi ve tüketimindeki artışla ivme göstermiştir [4].

Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkilerin ihracatı aşağı yukarı senelik 140 milyon dolar kazanç sağlamaktadır. Ülkemiz özellikle kekik, kimyon ve defne vb. bitkilerin en önemli sağlayıcı ülkelerinden biri olurken, kekik ile 56 milyon dolarlık en büyük geliri, defneden de 32 milyon dolarlık en büyük ikinci gelirini elde etmiştir.

Bazı türlerin doğadan doğrudan toplanması kazançlıdır fakat kalite ve standart düzeyini sağlayabilmek her zaman mümkün değildir [8]. Doğadan direkt olarak toplanmakta olan bitki materyallerinde kalitenin istenilen düzeyi devamlı olarak karşılayamaması, ayrıca toplama işlemi sonrasında nakliye, depolama ve işleme şartlarının tam anlamıyla beklentiyi karşılayamaması bu tür bitkilerin yetiştirilmesinin yaygınlaştırmalarını zorunlu kılmaktadır. Hem iç tüketimini yaptığımız hem de dışarıya satımı yapılan bu üretimin kapasitesini arttırmak ve istenilen kalite düzeyinde ürünü üretebilmek adına doğadan toplama işlemlerinin dâimi hali sağlayabilmek prensipine dayalı şekilde, endemizme zarar vermeyecek şekilde yapılabilmesi, bitki toplayan kişilere eğitim verilmesi, fazla talep gören bitkilerin kültürlenmesi, kendi kendine yetişenlerin doğaya tahribat yapılmadan zamanında toplanması gerekmektedir. Doğadan direkt olarak sökülmelerde tağşişin (katıştırma) önüne geçebilmek için ilgili kurum ve de kuruluşların bunlarla ilgili gerekli önlemleri alması, bu bitki türlerinin geleceği açısından büyük önem taşımaktadır [5]. Bununla birlikte, bitkilerin sürekli olarak biliçsiz bir şekilde doğadan toplanmasıyla doğal döngünün bozulmasına, ender bulunan ve endemik türlerin soylarının tükenmesine ve ülkemizin önemli sorunlarından biri olan erozyonun artmasına yol açmaktadır. Bilinçli ve kontrollü bir biçimde toplamanın gerçekleştirilmesini, doğaya verilen zararın önlenmesini, uçucu yağlı bitkilere kültürlenme yapılmasıyla sağlayabiliriz. Çeşitli toprak ve iklim özelliğinin bulunduğu Türkiye’de çok sayıda bitkisel türlerin organik olarak mevcut olması ile Türkiye’nin gen deposu olmasından dolayı bu bitkilerin kültüre alınmalarını

kolaylaştırmaktadır. Bu sebeple, kültüre alınan bitkilerde adapte olma zorluğu da yaşanmayacaktır [6].

Uçucu yağ bitkilerinin çoğu (%44'e kadar) tropikal ve subtropikal ülkelerde yetişir. Bunlara, karanfil, defne, zencefil vb. örnek verilebilir.

Uçucu yağ bitkileri parfümeri, gıda ve diğer endüstrilerde ve tıp alanına hammadde temininde önemli bir rol oynamaktadır. Uçucu yağların çoğu parfüm ve kozmetik sektöründe (sabun, diş macunu, parfüm, kolonya vb.) kullanılmaktadır [7].

Uçucu yağlar, antiseptik ve iyileştirici özelliklerinden dolayı tıpta ve hijyende kullanılmaktadır. Bazı uçucu yağlar, ilaçların tadını iyileştirmek için kullanılır. Bazı uçucu yağlar, veteriner hekimlikte ve tarımsal ürünlerin hastalıklarıyla mücadele aracı olarak kullanılmaktadır.

Uçucu yağ bitkilerinin büyük çoğunluğunda belirli kısımlarda birikir. Bitkilerde uçucu yağ, meyve ve tohumlarda, yaprakta, çiçekte veya sadece kökte depolanır. Uçucu yağların çoğu çiçeklerde ve meyvelerde, en az yapraklarda, gövdelerde ve köklerde bulunur.

Bu bitkiler, aromatik bileşiklerin, özellikle uçucu yağların endüstriyel olarak üretilmesinden sonra 19. yüzyılda bu adla anılmaya başlandı. Antik çağlardan beri kullanılmaktadırlar[9].

2.2. BİBERİYE (*ROSMARINUS OFFICINALIS* L.) BİTKİSİ

Biberiye bitkileri 50-100 cm yüksekliğinde, çalı görünüşte, her zaman yeşil, çiçekleri de soluk mavi renkli uzun yıllık bir bitkidir. Yabani bitki olarak Akdeniz ikliminin hakim olduğu bölgelerde 1500-1800 m yüksekliklere kadar yetişen biberiye tıbbi, süs bitkisi ve aromatik olarak da dünya'da geniş kullanım sahasına sahiptir. Okalipütüs ya da kafur kokusunu anımsatan güçlü aromaya sahiptirler. İlkbahar ve yaz ayları ile açan çiçekleri mavi, beyaz ve açık mavi renklidir (Şekil 3.1.). Balçıklı ve kumlu toprağı sever[11]. İspanya ve Fransa'da yetiştirmeciliğı yapılan biberiyenin ülkemizde büyük bir miktarı doğrudan doğadan toplanmaktadır. Türkiye'de en fazla güney ve batı kıyı şeritlerinde yetişen biberiye odun dışındaki orman ürünleri kategorisinde yerini almaktadır [12].

Rosmarinus cinsi ülkemiz içinde tek türle temsil edilmekle birlikte, doğal olarak Hatay, Mersin, Adana ve Çanakkale’de yayılış göstermektedir. Akdeniz ülkelerinde ise yabancı olarak yetişir. Yaygın olduğu ülkeler Portekiz, Tunus, Fas, İspanya, Cezayir, Yugoslavya, Fransa, ve İtalya’dır [10].



Şekil 2. 1: Çiçekleri açmış olan biberiye bitkisi[10]

Yaprakları %1-2.5 oranda uçucu yağ içermektedir. Uçucu yağın önemli bileşenleri içinde %7 oranında bornyl acetate, %16-20 oranında borneol, %15-25 oranında kafur, %30 oranında therein ve 1,8-cineol, bulunur.

Antiseptik, safra arttırıcı idrar söktürücü, dolaşım ve sinir sistemi aktive edici, kramp çözücü, yara iyileştirici, uyarıcı, gaz giderici, yatıştırıcı, antidepresan, tonik ve terletici özellikleri vardır [13].

Aktarlar ile iç piyasada satılan ve ihraç edilen aromatik ve tıbbi bitkilerimizden birisidir. Uzun yıllardır ihracatı yapılmakta olan biberiye bitkisinden yılda yaklaşık 1.5 milyon dolar gelir sağlanmaktadır. Ekonomik değerlerinden dolayı son yıllarda tarım yapılması konusunda girişimler artmaktadır [14].

Kuraklığa dayanıklıdır, ışığı sever. Serin iklimlerde dahi oldukça dayanıklıdır. 'Arp' gibi özel türleri, neredeyse -20 °C'ye kadar düşen kış soğuşuna dayanabilir. Çok nemi sevmez. Çiçekleri koyu veya açık mor, beyaz renktedir. Çiçeklenmeleri erken yaşta görülür, bütün yıl boyunca çiçek açar. Güçlü bir kök sistemi vardır. Tohumları küçük ve kahverengidir [15].

Biberiye bitkisi Eski Yunanlılar ile Romalılar tarafından hem tıbbi amaçlı hem de mutfakta kullanılmıştır. Sadakat ve bağlılık bitkisi olarak bilinen biberiye bazı bölge düğünlerinde gelinin buketine ve tacına yerleştirildiğini sıkça görmekteyiz. Bazı Avrupa ülkelerinde yapılan cenaze törenlerinde biberiye taşımak ve tabutun üzerine biberiye serpiştirme geleneği devam etmektedir [16].

Biberiyenin ekonomik alanda değerlendirilen kısımları çiçekleri ve yaprakları olmuştur. Bitkinin kurutulmuş ya da taze yaprakları baharat olarak kullanılmakta aynı zamanda, uçucu yağı öncelikle parfüm, kozmetik ve aromaterapilerinde değerlidir [18]. Bitki antioksidan aktivitesi yüksektir ve fenolik bileşikler açısından oldukça zengindir. Biberiyenin Amerika ve Avrupa'da antioksidan olarak kullanılmaya sunulmuş tek ticari bitki [19] olması da ülkemizde yetiştiriciliğinin yapılmasının gerekliliğini vurgulamaktadır [20]. Ayrıca peyzaj düzenlemelerinde çit bitkisi ve süs olarak da kullanılması yaygındır [28].

Biberiye bitkisi generatif ve vejetatif olarak üretilmektedir. Fakat çimlenme yeteneği düşük ve sert tohumlara sahip olduğundan genellikle köklendirilmiş sürgün çelikleriyle birlikte üretimi yapılmaktadır [25]. Tohum ile üretimde gelişme genellikle yavaş olmakta, tohum çimlenmesi sorunları oluşabilmekte aynı zamanda hem morfolojik hem de uçucu yağın kompozisyonu şeklinde karakteristik özellikler bakımından büyük varyasyonlar oluşabilmiştir [27,28]. Çelikle çoğaltım hızlı üretim ve güçlü fideler oluşturması nedeniyle uygulanan bir yöntemdir [21]. Aynı zamanda her çelik istenilen özelliklere sahip anaç olan bitkinin genetik özelliklerinde vardır [24]. Çelikle çoğaltmada köklenmesinin sağlıklı ve istenildiği formda oluşması bitki türü, çelik alma zamanı, anaç bitkinin yaşı, kullanılan bitki büyüme düzenleyiciler ile çelik tipi, çevre koşulları ve köklendirme ortamları gibi faktörlere bağlı bulunmaktadır [23, 22, 26].

2.3. BİBERİYE (ROSMARINUS OFFICINALIS L.) TÜRLERİ

Yüzyıllardır birçok aşçı tarafından yemeklerde kullanıldı ve eczacılar tarafından değer verildi. Akdeniz'e özgü olmasına karşın, biberiye o kadar uzun zamandır yetiştirilmektedir ki, doğal melezler geliştirilmiş ve bakımı da oldukça basittir. Biberiye bitkisi ekildikten sonra, ihtiyaç duyduğu şey zaman zaman derin sulamadır. Bitkiler rüzgara, tuza, kuraklığa ve ısıya dayanacaktır. Yapraklarındaki uçucu yağlar kovucu görevi görmektedir ve böcekler bu bitkilere yaklaşamazlar. Hatta tavşanlar ve geyiklerde biberiyenin tadından hoşlanmazlar.

Bu bitkinin sadece iki zayıf noktası bulunmaktadır. Biraz hassastır - bazı çeşitleri de, sıcaklık aşağı düştüğünde zarar görürler. Rosemary kök çürümesine karşı dayanıklı değildirler. Kök çürümesi genelde aşırı sulama ile artar.

Şimdi yaygın olan bazı biberiye bitki türlerine bakalım:

Soğuk ya da ıslak iklimler için daha uygun türlerine 'Hill Hardy' ('Madalene Hill'), 'Arp', 'Salem' türlerini örnek olarak göstere biliriz.

'Hill Hardy' ('Madalene Hill'), üç ila beş fit boyunda ve aynı genişliktedir. Yapraklarında 'Arp'den daha yoğun, parlak ve daha yeşilimsidir. Hardy'yi en az 0°C'ye dayanıklıdır.

'Arp', Texas kasabasında da Arp'nin gazetecisi için Arp adıyla adlandırılan soğuğa dayanıklı bir biberiye türüdür. İlk olarak Madalene Hill adında kadın tarafından keşfedilmiş. Daha sonrada, onun adı, 'Madelene Hill' olan başka bir soğuğa dayanıklı biberiyeye verilmiş. 4 fit boyunda parlak mavi çiçekli ve oldukça geniş gri yeşil yapraklı -10°'ye kadar dayanıklı bir biberiye türüdür.

'Salem', 2.5 fit boyunda ve genişliğinde olup, ıslak toprağa oldukça dayanıklıdır. Kuzeybatı Pasifik'in nemli bölgelerinde oldukça popüler bir biberiye türüdür [29].

Bu çeşitlerin dışında dünyada en yaygın olan türlerinden biri de 'Joyce de Baggio' biberiyesidir. Altın biberiye veya altın yağmur olarak da bilinen 'Joyce de Baggio'nun yaprağının rengi mevsimlere göre değişmektedir. Yaprakları ilkbahar ve sonbahar aylarında parlak sarıdır ve yazın koyu yeşil oluyor. 2 ila 3 fit boyundadır ve yaklaşık bir o kadar genişliğe sahiptir [30].

2.4.BİBERİYE (ROSMARINUS OFFICINALIS L.) KULLANIM AMAÇLARI

Romalılar ve Eski Yunanlılar tarafından çok kullanılan biberiye, hem tıbbi tedavide hemde mutfakta kullanılmıştır, hafıza arttırıcı etki gösterdiğine inanılmaktadır [37]. Biberiye bitkisinin, dahilen kabızlığa karşı, hazım sisteminin uyarıcısı, safra arttırıcısı ve idrar söktürücü olduğu, bunun haricinde cerahatli (iltihaplı) yaraların tedavilerinde, romatizma ağrılarını dindirici olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Biberiye yaprağı tüm olarak veya ufalanmış halde güveçlerde, lezzet verici olarak, çorbalarda, sosis, vb. tavuk ve balık yemeklerinde, kozmetikte ve parfümeride (sabun, şampuan,saç tonikleri, krem vs.) kullanılmaktadır. Biberiye bitkisi ve

ekstreleri antioksidant ve antibakteriyel etkilere sahip olup yağ ve etlerin kalitesinin hiç bozulmadan saklanması için kullanılmaktadır.

Farklı bir şekilde bu tür tıbbi bitkiler otayol kenarlarındaki gürültü kirliliğini önleme ve eksoz gazlarından çıkmakta olan ağır metallerin temizlenmesinde önemli bir görev üstlenmektedir. Adana- Gaziantep yolu kenarında biberiye (*Rosmarinus officinalis*), Ateş dikenini (*Pyracantha coccinea*) ve zakkum (*Nerium oleander*) bitkileri eksozlardan çıkan gazın ağır metallerini bünyelerinde biriktirirler [31].

Biberiye (*Rosmarinus officinalis L.*) genel olarak saç şampuanlarında ve özellikle kuzu etlerine ilave tat verici olarak kullanılır. Biberiye bitkisi baş ağrılarını tedavi etmede iyi bir ilaçtır. İlaç olarak veya deriye sürülerek kullanılır ve uçucu yağı doğrudan alın bölgesine uygulanır. Diğer birçok yağlar gibi biberiyeden alınan yağlar da antifungal ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Herbası hazmı düzeltir gazı azaltır. Karaciğer ve safrada safra salgılanmasını artırır. Herbası genel olarak ağrılı dönemlerde kullanılır. Biberiye bununla birlikte kan damarlarını kuvvetlendirir ve kan dolaşımını artırır. Flovanit diosimin etkisi sebebiyle biberiye yağı romatizma ağrılarını hafifletme ilaçlarının bileşenlerinde kullanılır.

Biberiye yağının borax ile infizyonu durulayıcı olarak kepekli saçlara uygulanır. Herbası aynı zamanda çoğu herbal saç şampuanlarında kullanılmakta ve bu bitki saç toniği olarak büyük şöhrete sahiptir. Biberiye hoşluğu, güzel kokusu nedeni ile ticari olarak da kozmetik ve parfümeride kullanılır. Biberiye zaman içerisinde bir kaç gün almak gerekli ve gebelikte kullanılmaması tavsiye edilir[32].

Biberiye bitkisi; ateş düşürücü, astım, romatizma, spazm çözücü, idrar söktürücü gibi birçok hastalık için oldukça faydalıdır. Biberiye tamamlayıcı tıp amaçlı olarak kullanımıyla birlikte tüketimde aşırıya kaçınılması durumlarında epilepsi (sara) krizlerineve ciddi alerjik tepkimelere yol açabileceği göz önüne alınmalıdır [33].

Tüm yukarıda söylenenleri göz önüne alarak kısa şekilde aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

Biberiye (*Rosmarinus officinalis L.*) tamamlayıcı bir tıp amaçlı olarak;

1. Tohumlardan hazırlanmış dekoksion (biberiyenin genç sürgünleri ve yapraklarının suya atılıp iyice kaynatılarak sıcak olarak süzülüp hazırlanması işlemi), saç

yağlanmalarına karşı içilmektedir. Biberiye yağının da saç foliküllerini (saçın içerisinde büyüdüğü yapı) uyardığını ve kelliği gidermede oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bununla beraber şampuanların ve sabunların içeriğine eklenmiştir. Cilt toniklerinin dışında akne tedavisinde de kullanılmaktadır.

2. Yapraklı ve çiçekli filizlerden hazırlanan infüzyon (biberiye bitkisinin yaprak ve genç sürgünleri suya eklenip iyice kaynatılıp soğutulup süzülmesi işlemi) gaz gidermesi amacı ile içilmektedir.
3. Toksik etkisinin olmadığı ve kan şekerini düşürdüğü ve ortaya konmuştur.
4. Biberiye ekstraktını oluşturmakta olan karsonik asitve karnosol HIV virüsünün bulaşmasını engellemede etkinliğe sahiptir. Ayrıca hücrelere karşı bilinen bir toksik etkisi bulunmamaktadır.
5. İçeriğinde bulunan karnosol bileşeni kas ağrılarına etkili olup biberiyenin yağından hazırlanan merhem romatizmalara karşı etkilidir. Bununla birlikte bitki ekstraktı ve karnosol ise karaciğer yenileyicisi ve kanser oluşumunu engelleyici olarak da etki etmektedir.
6. Çay gibi demlenip, öksürük, nefes darlığı,şeker, kolesterol için içilmekte ve sakinleştirici olarak da kullanılmaktadır [36].
7. Su ile kaynatılarak tansiyonu yükseltmeye yardımcı olarak içilmektedir.
8. Çiçek ve dallarından sağlanan infüzyon soğuk algınlığı için kullanılmaktadır [35].
9. Biberiyenin hücre yenileyici bir etkisi söz konusudur. İçeriği ursolik asitler, karnosol, karnosik asitler nedeniyle kanser oluşumunda engelleyici özelliğe sahiptir. Farelerin üzerinde yapılan bir çalışmada da serbest radikallerin sebep olduğu DNA tahribatından hücreleri koruduğu görülmektedir [34].

2.5.UÇUCU YAĞLAR

Uçucu yağ, bitkilerin kök, kabuk, meyve ve yaprak kısımlarından elde edilmiş, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, kolaylıkla kristalleşebilen genellikle açık sarı renkli veya renksiz, uçucu, keskin kokulu, doğal bir üründür [38].

Çoğu bitkinin karakteristik kokuları, içlerinde bulunan uçucu yağdan kaynaklıdır. Uçucu yağlar açıkta bırakıldığında oda sıcaklığında dahi buharlaşabilirler. Uçucu yağların azı hariç güzel kokuludurlar. Bundan dolayı bunlara esans da denilir. Bunlar su ile birbirine karışmadığından ve su üzerinde tabaka oluşturduğundan yağ olarak da anılırlar. Fakat bu yağların sabit yağlardan önemli farklılıkları vardır. Uçucu olan yağlar su buharında sürüklenilmekte, süzgeç kağıdının üzerinde leke bırakmazlar. Fakat sabit yağlar su buharında sürüklenmez ve süzgeç kağıdının üzerinde kalıcı leke bırakmaktadırlar. Uçucu yağlar yağ asidi olan trigliserit yapısında değildirler. Fakat hava ve ışık karşısında zamanla reçineleşirler ve oksitlenirler. Ayrıca sulu etanolde çözünebilme özellikleri bu yağları sabit yağlardan ayrı kılan önemli bir farktır [39].

Kimyasal yapılarında büyük grubu terpenler oluşturur. Bununla birlikte aldehitler, alkoller, esterler, ketonlar, ve fenol grupları bulunmaktadır [40].

2.5.1. Uçucu Yağların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Uçucu yağlar genelde oda sıcaklığında sıvıdırlar. Ancak anason yağı, gül yağı, benzeri sıvı olmayan uçucu yağlarda bulunmaktadır. Buharlaştırdıklarında arkalarında herhangi bir kalıntı bırakmamaktadırlar. Fiziksel özellikleri bakımından uçucu yağlar birbirlerine genel olarak benzerler. Bu yağların kırılma indisleri çok yüksek olduğundan çoğunluğu optikçe aktiftirler. Uçucu yağları tanımada spesifik çevirmeleri yardımcı olur. Polarize ışığı çevirme derecesinde ve kırılma indisinde oluşan değişimler esansların saflığının bozulduğunu göstermektedir [41].

Tüm lipofil çözücülerde (benzen, petrol eteri, eter, kloroform vs.) çözünürler. Bununla birlikte suda az çözünmektedirler (1/200 oranında). Ancak yine de bu çözünme kokularının suya geçmesine yeterlidir. Uçucu yağlar çoğunlukla renksiz veya açık sarı renklidirler. Fakat papatya yağı gibi yeşil renkten maviye ve karanfil yağındaki gibi sarıdan kahverengiye kadar farklı renklerde olanları vardır. Ayrıca uzun bir süre açıkta kalacak olduklarında renkleri koyulaşır. Uzun süreli saklamalarda, oksijen veya ışığın etkisiyle uçucu yağların bir kısmı reçineleşir. Bu gibi durumlarda genellikle koku değişimi ve yağın kalitesinde azalış söz konusu olur [42, 43].

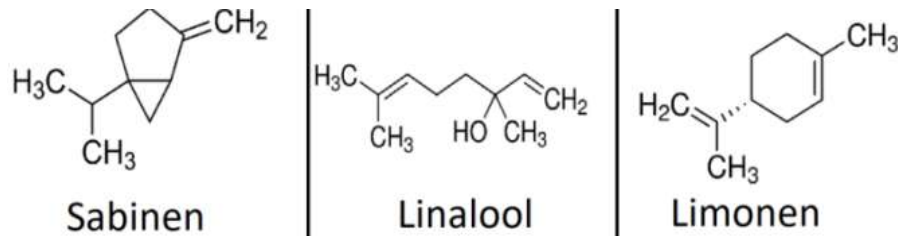
2.5.2. Uçucu yağların kimyasal yapıları

Birçok uçucu yağlar fazla sayıda bileşiğin karışımlarından oluşur. Bu sebeple kimyasal bileşimleri bir hayli karmaşıktır. Uçucu yağlar genel olarak hidrokarbonlar ve hidrokarbonların oksijen içeren türevlerinden meydana gelmektedirler. Bu türevler arasında aminler, oksitler, furan türevleri, laktonlar, kinonlar, fenol ve fenol eterleri, alkoller, asitler, esterler, aldehitler, ketonlar, ve kükürtlü bileşikler yer almaktadır. Uçucu yağların içinde bulunan maddelerin bir çoğu terpen kökenlidirler.

2.5.2.1. Terpenler

Terpenler, izopren moleküllerinden oluşmakta olan hidrokarbon bileşikleridir. Terpenlerin oksitlenmiş halleri ise terpenoid olarak adlandırılmaktadır. Terpenler moleküllerinde bulunan izopren birimlerinin sayılarına göre sınıflandırabiliriz. Buna göre de diterpenler dört, seskiterpenler üç, monoterpenler ise iki izopren biriminden oluşmaktadır [44].

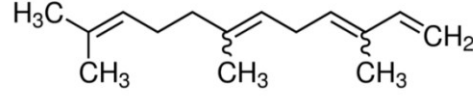
Monoterpenler, en azı 1 çift bağ bulundurmakta olan ve on karbon atomundan oluşan terpen molekülleridir. İki izopren molekülünden oluşmaktadır. Terpen hidrokarbonları kararsız moleküller olmaları bakımından kolayca oksitlenebilirler ve monoterpenoid olarak adlandırılan yapılarda olabilirler. Anti viral, anti bakteriyel ve antiseptik özelliklere sahiptirler. Doğal biçimde bitkilerin yapısında özellikle karabiber ve çamda bulunur [40]. Şekil 2.2’de bazı monoterpenoidler ve monoterpenler görülmektedir.



Şekil 2. 2: Monoterpenler

Farnesen gül ve papatya başta olmak üzere çoğu uçucu yağda bulunmaktadır. Önemli ateş düşürücü ve antialerjik özellikleri olmasından dolayı ilaç endüstrisinde sıklıkla

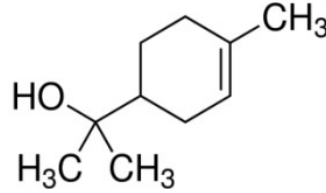
kullanılmaktadır. Günümüzde oldukça popüler olan ibuprofen ve aspirin ilaçları piyasada henüz yokken geçmişte, bu tür ilaçların yerine içeriğinde Farnesen bulunan uçucu yağlar kullanılmıştır [40].



Şekil 2. 3: Farnesen

2.5.2.2. Alkoller

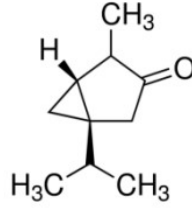
Bu uçucu yağların komponent tipine uygun örnekleri sitronellol, terpinol ve linaloldur. Terpinol yapısı şekil 2.4'de gösterilmiştir. Hidroksil grubuna sahip olan maddeler ardıç bitkisi, turnagagası, gül ve lavantada yoğun olarak görülmektedir. Antiseptik olmasının yanında virüs ile mantar karşıtı özelliklere sahiptir [44].



Şekil 2. 4: Terpinol

2.5.2.3. Ketonlar

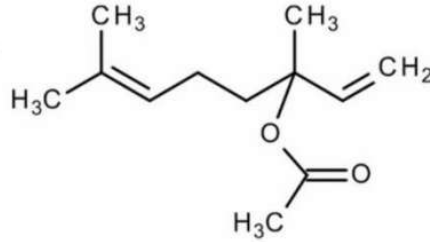
Uçucu yağların içerisinde bulunan ketonlar, çok zehirli olabilir. Bazı bitkilerin içinde olan tujon maddesi (şekil 2.5'de tujon maddesinin yapısı gösterilmiştir) insan sağlığına olumsuz etkileri olabilir. Buna rağmen ketonların yeterince uygun miktarda bulunmasıyla, özellikle solunum yolları ile ilgili hastalıkların tedavisinde kullanılır. Ayrıca çeşitli cilt hastalıklarının tedavisinde cildin yenilenmesinde ve yaraların kapanmasına büyük ölçüde yardımcı olduğu belirlenmiştir [40].



Şekil 2. 5: Tujon

2.5.2.4. Esterler

Bazı uçucu yağlarda var olan esterler, yağda meyve kokusunu anımsatan, kokuyu vermektedir. Bazı ester türlerinin mikrop ve mantar oluşumunu önleyici özellikleri bulunmaktadır [44]. Linalil asetat çoğu yağda bulunan, sıkça görülen maddedir. Şekil 2.6'da linalil asetat formülü verilmiştir.



Şekil 2. 6: Linalil Asetat

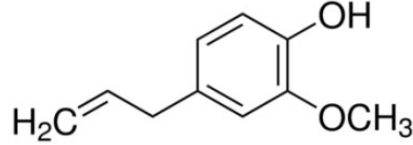
2.5.2.5. Aldehitler

Limon otu, melisa gibi bitkilerde bulunur. Narenciye kokusunu anımsatan hoş bir koku vermektedir. Yüksek konsantrasyonları cilde zarar verir. Kolay oksitlenmesi ve kararsız yapıda olması sebebiyle dikkatli saklanması gerekmektedir. Limon otunda bulunan sitral ve gülde bulunan sitronellal en yaygın bulunan örneklerdendir.

2.5.2.6. Fenoller

Esanslardaki fenoller genellikle, karvakrol, öjenol, timol da olduğuna benzer, alifatik yan zincire sahiptirler. Öjenol yapısı şekil 2.7'de gösterilmiştir. Fenoller anti bakteriyel ve

antiseptik özelliklerinden dolayı dezenfektan özelliklerine sahiptir. Bu sebeple düşük konsantrasyonlu şekilde ve kısa süren uygulamalarda kullanılır [40].



Şekil 2. 7: Öjenol

2.5.3. Uçucu Yağların Sınıflandırılması

Uçucu yağların sınıflandırılmaları bir çok yöntemle yapılabilmektedir. Bu yağların çeşitliliği ise uçucu yağların belirlemek istediğimiz kalitesine ve bu yağın elde edilebildiği bitki familyasına göre değişiklikler gösterebilmektedir [45].

Kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırmalar: Uçucu yağlarda bulunan çeşitli bileşikler 4 grup altında toplanabilir.

1. Düz zincirli hidrokarbonlar
2. Kükürt ve azot taşıyan bileşikler
3. Aromatik bileşikler
4. Terpenik bileşikler

Uçucu yağların çoğunluğu (%90'ı) terpenik maddelerden oluşur. Terpenik maddeler de uçucu yağların içinde diterpen, seskiterpen ve monoterpen olarak bulunurlar. Terpenlerin oksitlenmesiyle ortaya çıkan oksijenli türevler, bu uçucu yağların kendine has kokusunu, terapik özelliğini ve tadını verir. Bu sebeple içerisinde uçucu yağ bulunduran bitkilerin incelenmesi sırasında içerdikleri oksijenli bileşikler esas alınmıştır [46].

Uçucu yağlar tat ve koku özelliklerine göre gruplandırılabilirler. Bu özelliklere göre uçucu yağlar

- Aromatika-aroma (tadı acı ve kokulu olanlar),

- Aromatika-acria (tadı keskin ve kokulu olanlar)ve
- Aromatika (tadı iyi ve çok kokulu olanlar)

olmak üzere 3'e ayrılırlar.

Bu tür özellikleri taşıyan uçucu yağları elde edebileceğimiz bitkiler ise; Kekik, rezene, küçük hindistan cevizi, anason, karanfil, ceylan tarçını ve çin tarçını gibi bitkilerdir [45].

Uçucu yağların yoğunlukları, sınıflandırmak için bir ölçüttür. Yoğunluklarına göre uçucu yağlar üçe ayrılırlar; reçine, balsam ve esans. Akışkan esanslar likit halde bulunmakta ve oda sıcaklığında buharlaşmaktadır. Uçucu yağların elde edilme işlemi bitkinin işleminden geçirilmesi sonucu olmaktadır. Balsamlar bitkiden ya da doğrudan ağaçtan elde edilmiş, buharlaşma özelliği olan yoğunluğu oldukça yüksek doğal maddelerdir. Reçineler daha farklı formlarda bulunabilmektedirler. Katı veya yarı katı halde bulunmakta olan, uçucu yağ miktarı bakımından fakir olan reçinelerle uçucu yağ ve reçinelerin homojen karışımı ile oluşan, yağ bakımından zengin ve bununla birlikte buhar destilasyonu ile kolaylıkla uçucu yağlar ile reçinenin birbirlerinden ayrılabilirdiği sakız reçineleri ve oleoreçineleri bulunmaktadır.

Doğallıklarına göre sınıflandırma işlemlerinde ise; uçucu yağlar, sentetik uçucu yağ, yapay uçucu yağ ve doğal uçucu yağ olmak üzere üç başlıkta incelenir. Doğal olan uçucu yağlar; elde edilen uçucu yağın saf bir biçimde kaldığı halidir. Bitkiden doğrudan elde edilir, sonra da herhangi bir kimyasal işlem görmeyen yağlar doğal uçucu yağlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yapay uçucu yağlar ise uçucu yağın saflığının bozulma hali, ya da elde edilen ufak miktarda doğal uçucu yağın doğal olmayan yöntemlerle zenginleştirildiği ya da çoğaltıldığı, kimyasal işlem geçirdiği durumdur. Sentetik uçucu yağda ise durum uçucu yağ yapısında ve dokusunda bir maddenin dışarıda laboratuvar ortamlarında alınmasıdır. Uçucu yağı oluşturan kimyasal sentezlerin ya da bileşenlerin dış etkiyle birleştirildiği ve oluşturulduğuna rağmen, doğal uçucu yağlar elde etme işlemine göre çok daha kolay, hızlı ve ucuz olması sebebiyle piyasada oldukça tercih edilmekte olan uçucu yağdır [46].

2.5.4. Uçucu Yağ Elde Etme Metotları

Literatür çalışmaları incelendiğinde, farklı uçucu yağ elde etme yöntemlerinin kullanımı zamanı, uçucu yağların kimyasal bileşimi ve elde edilen uçucu yağ miktarı üzerine farklı etkiler yaptığı görülmektedir. Hatta bitkilerin farklı kısımları kullanılmakla yapılan ekstraksiyon

işlemleri zamanı, verimi ve uçucu yağ bileşenleri için önemli etkisinin olduğu araştırmacılar tarafından söylenmiştir. Uçucu yağ elde etmek için klasik ve modern yöntemler kullanılmaktadır. Su-Buhar destilasyonu, buhar destilasyonu, Soxhlet ekstraksiyonu klasik yöntemlerden birkaçıdır. Her bir yöntemin kendi içinde dezavantaj ve avantajları olduğunu düşündüğümüzde, yöntem seçiminde kullanıcının amaç ve alt yapı doğrultusunda şekilleneceği sonucuna varılabilir. Herhangi bir yöntem seçilirken kullanıcının şu soruları düşünmesi gerekir: Modern yöntemler için gerekli olan yeterli bütçe ve alt yapı bulunmakta mı? Endüstriyel amaçlı mı yoksa kemotaksonomik amaçlı mı? Uçucu yağ hangi maksatla üretilecektir? Bu sorulara verilecek cevaplar yöntemi belirleyecektir [47]. Derin bir alt yapıya ihtiyaç duyulmayan klasik ekstraksiyon ve destilasyon yöntemleriyle daha çok uçucu yağ alınmasına rağmen bitkinin kendi kimyasal yapısından uzaklaştığı yani iyi olmayan sonuçlar elde edildiği dikkate alınmalıdır. Mikrodalga ekstraksiyonu gibi modern yöntemler tatmin edici sonuçlar vermekte fakat, ekonomik açıdan daha fazla zorluk getirmektedir [48]. Modern yöntemlerde, daha az çözücü madde kullanarak çevre sağlığına yaptığı olumlu katkı, daha kısa sürede sonuç vermesi ve istenildiği zaman tek bir uçucu yağ üzerinde yoğunlaşabilme imkanı verebilmesi gibi artıları ile son yıllarda daha fazla ilgi çekmiştir [49].

2.5.4.1.Presleme

Narenciye (bergamot, greylift, mandalina, limon, portakal) gibi meyvelerin taze kabuklarından sıkma yöntemiyle elde edilmektedir. Portakal ve limon gibi bazı turunçgillerin kabuklarında bulunan uçucu bileşikler destilasyon metodu uygulandığında bozulmaktadırlar. Bu tür meyvelerin kabukları bez torbalara koyulup, soğuk hidrolik preslerle sıkılarak uçucu yağlar elde edilmektedir [50]. Uygulama esnasında sıcaklığın olmayışı ve uçucu olmayan maddelerin bu ortamda kalışı bu yöntemle elde edilmesi bu yağlara daha fazla aroma özelliği kazandırmaktadır. Bundan başka bu yağların buharında uçucu olmayan tokoferoller gibi bazı doğal antioksidanlara da sahiplerdir [47].



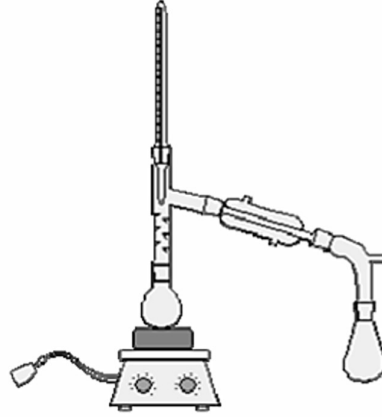
Şekil 2. 8: Soğuk Pres Yağ Makinesi [47]

2.5.4.2. Destilasyon Yöntemi

İki ve daha fazla sıvı bileşenin kaynama noktası ya da uçuculuk farkına dayanılarak karışım içerisinde ayırma işlemlerine destilasyon denilir. Kaynama noktaları farklı olan maddelerin oluşturduğu karışımları kaynama noktasına gelene kadar ısıtarak kaynama noktaları düşük olan maddeleri buhar haline geçirmeye ve buharı soğutarak yoğunlaştırmaya dayanmaktadır [51]. Buradaki amaç; uçucu olan bir sıvıyı, genellikle de farklı uçuculuktaki sıvıları, uçuculuğu olmayan bir bileşenin içerisinde ayırmaktır [52]. Bu yöntemle elde edilen uçucu yağlar:

- Az miktarda kaynama noktası yüksek olan ile suda çözünen karışımlar,
- Yüksek miktarda kaynama noktaları düşük olan bileşikler içermektedir.

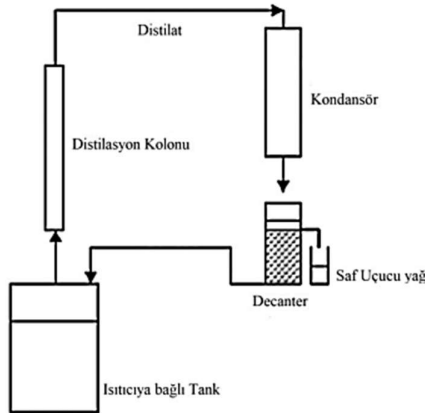
Destilasyon yöntemleri kendi içerisinde vakum destilasyonu, su-buhar destilasyonu, destilasyon fermantasyon su destilasyonu, mikro-dalga destekli destilasyon, buhar destilasyonu, hidrodüfzyon, fraksiyonel destilasyon, şeklinde gruplara ayrılmaktadır. Bu ayrımlarda damıtmada kullanılan metot şekilleri çok etkilidir [53].



Şekil 2. 9: Basit Destilasyon Düzenegi [58]

Su Destilasyonu

Su destilasyonu uçucu maddelerin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Bu yöntem ise “dekanter” adındaki cam hazne içinde, soğutucu bir sisteme bağlanıp, bitki ve suyun birlikte kaynatılarak, su buharıyla yükselmekte olan yağ moleküllerinin soğutucu sistemde yoğunlaştırılıp sudan ayrıştırılması işlemidir. Kaynama süreleri 2 ya da 8 saat olarak değişiklik gösterebilir. Asbahani ve ark. (2015)[54], su destilasyonu şemasını şekil 2.10’deki formda vermiştir. Su destilasyonunda kullanılan bitki tamamen suyun içine batırılır ve sonra sıcaklık kaynama noktasına varıncaya kadar artırılmaktadır. Bu yöntemin önemli avantajı yağ 100°C’nin üstüne çıkamaz ve bu sayede termal bozulma riski minimum seviyeye düşer. Ayrıca ayrıştırılan su ürün olarak da kullanılır, örneğin lavanta suyu, gül suyu gibi [55].



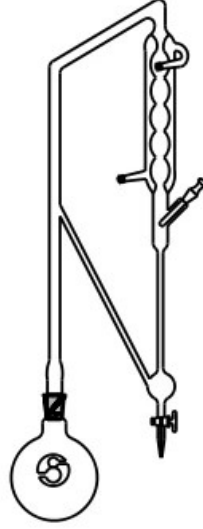
Şekil 2. 10: Su Destilasyonu Şeması [54]

Su destilasyonunda bitkiler materyal düzenekte devamlı olarak suyla temas ettirilmelidir. Bu sebeple buharlaşma olduktan sonra tekrar suyun ilave edilmesine dikkat edilmelidir [56]. Edilmediği takdirde materyalin yanması ya da kokunun yanık, kömür kokusuna dönüşümü görülmektedir. Bununla beraber yağın doğal yapısında zarar görebilmektedir [57]. Destilasyon kazanının yanında bulundurulacak olan damıtma tüpü kazanda bulunan su miktarının aynı seviyede kalmasını sağladığından dolayı çok önemlidir [58].

Su destilasyonu metodu ile elde edilen yağlar başka uçucu yağlara oranla daha düşük kalitede olmaktadır. Öztekin ve Soysal (2015)[59] bu durumun sebebini şu şekilde sıralamıştır:

- Yerel çapta uygulanan destilasyon işlemlerinin iyileştirilmesine üreticilerin önem vermeyişi
- Fenollerin oksijene olmuş suda bile tamamen karışımdan uzaklaşmaması
- Kötü yağların tam olarak ayrışmaması
- Genellikle küçük ölçeklerde uygulanan su destilasyonu zaman aldığından
- Ester benzeri bileşenlerin hidroliz duyarlılığı
- Buhar destilasyonuna göre harcanan enerjinin verimi düşürmesi

Suyla destilasyon yöntemi Türkiye’de de uçucu yağ üretiminde oldukça kullanılan yöntemdir. Özellikle ise gül yağı üretiminde kullanılmıştır. Bu kadar yaygın kullanımının iki sebebi vardır. İlki toplama kabı ve yoğuşturucu düzeneğinin basit olması, ikincisi de maliyet bakımından ucuz olmasındadır. Buhar destilasyon düzeneğinin pahalılık durumuna göre su destilasyon düzeni çok daha az miktarda sermaye gerektirmektedir. Ancak buhar düzeneği ile kıyaslandığı zaman verimi daha düşük olur [60]. Az miktarlı üretimlerde Şekil 2.11’de gösterilen Clevenger tipi bir aparat ile yapılan destilasyon işlemi, endüstriyel uygulamalarında büyük destilasyon kazanlarında (imbik) gerçekleştirilir [61]. Su destilasyonlarındaki degridasyon işlemleri clevenger aletleri için de aynıdır [53].

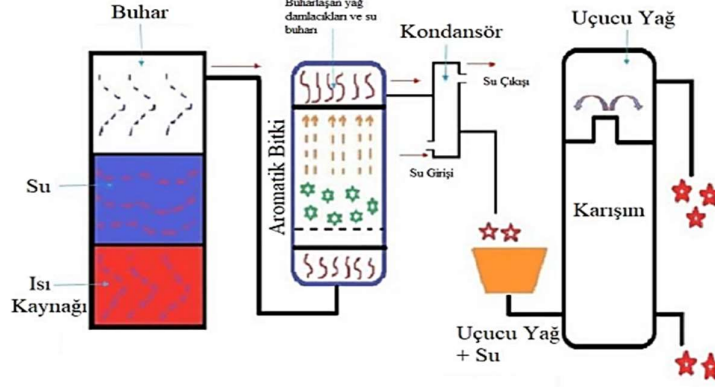


Şekil 2. 11: Su destilasyonunda kullanılan Clevenger aleti.

Buhar destilasyonu

Uçucu organik bileşenleri su buharı kullanılarak ayırmaya dayanmaktadır. Isıya karşı hassas bulunan maddeler (kekik ve tarçın) için daha uygundur. Bu yöntemlerde buharın ısısı ve hızı kontrol edilebilir. Bunun sayesinde su destilasyonunda yaşanabilecek degradasyon sorunları buhar destilasyonunda gözükmemektedir. En çok büyük ölçeklerde uçucu yağ üretiminde tercih edilmektedir [50].

Buhar distilasyonu, distilasyon kazanının dışında bulunan buhar jeneratöründe oluşturulan buharın kazanın içerisine yerleştirilmiş olan bitkinin içerisinden geçirilmesiyle uygulanmaktadır. Bitkisel materyal buhar girişinin üstünde yer alan ızgara üzerine konulur. Kapalı bulunan kap içerisinde dıştan basınçla gönderilen su buharı ve uçucu yağ sürüklenerek soğutucuda yoğunlaştırılır. Toplama kabında biriken yağ ve su karışımı yoğunluk farklarından dolayı birbirinden ayrılırlar. Aziz ve ark. (2018)[62], çizdiği buhar destilasyon şeması şekil 2.12’de verilmiştir.



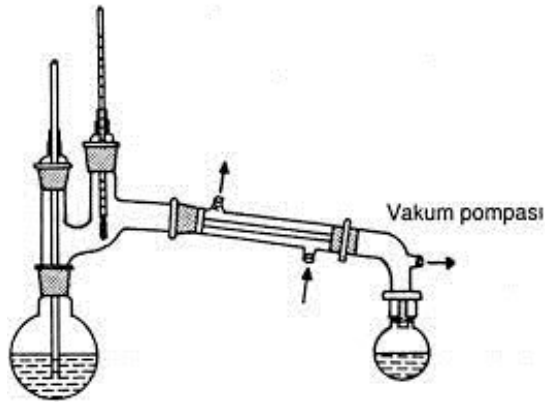
Şekil 2. 12: Buhar Destilasyonu Şeması [62]

Buhar destilasyonunun çok avantajı bulunmasına rağmen dezavantajları, destilasyon ünitesinin çok pahalı olması ve aynı zamanda yüksek sermaye gerektirmesidir [63].

Vakum destilasyonu

Yüksek sıcaklıkta bozulan ve kaynama noktaları yüksek maddelerin distile edilmesine dayanır. Bu işlemde sıcaklığın yükseltilmesinden ziyade basınç düşürülmesi tercih edilmektedir.

Buhar basıncının dış basınca eşit olmasıyla birlikte bir sıvının kaynama noktası başlar. Bu sebeple vakumla yapılan destilasyon metodunda dış basıncın düşürülerek bileşiğin olduğundan daha düşük bir sıcaklık ile kaynatılarak ayrışması ve damıtılması sağlanmaktadır. Vakum destilasyonunda basıncı düşürmek amacıyla vakum pompası ya da su trompu kullanılabilir [64].



Şekil 2. 13: Vakum Destilasyonu Düzenegi [65]

2.5.4.3. Ekstraksiyon Yöntemi

Destilasyon metoduyla birçok durumda kabul edilebilir saflık ve hoş aroma elde edilmesine rağmen bu yöntemin stabil olmayan ya da yüksek buhar sıcaklığı dolayısıyla zarar gören aromatik bileşiklerde kullanılması verimi düşürmektedir. Bu faktörler dikkate alınarak kokulu bileşenleri, çiçeklerden ayrılması işleminde çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılacak çözücüler uçucu olmayan ve olan olarak ikiye ayrılırlar. Anfloraj ve Maserasyon yöntemleri uçucu olmayan çözücülerle ekstraksiyon metodlarıdır [66].

Ekstraksiyon işlemi yeni ve geleneksel yöntemler olarak iki gruba ayrılır. Sokselet maserasyon ve ekstraksiyonu işlemi geleneksel metodlar arasında olup büyük miktarlarda çevreyi kirleten çözücüler kullanılır ve işlem görme süresi uzundur. Mikrodalga ekstraksiyonu, süperkritik sıvı ekstraksiyonu ise son zamanlarda geliştirilen etkin, hızlı ve modern metodlar arasındadırlar [67]. Tablo 2.1’de ekstraksiyon yöntemlerinde uygulama koşulları gösterilir.

Tablo 2. 1: Bitkisel Materyallerin Ekstraksiyonunda Kullanılan Yöntemlerin Uygulama Koşulları [68].

	Soxhlet	Sonikasyon	Maserasyon	Süperkritik	Mikrodalga	Basınçlı Sıvı
Çözücüler	Metanol, etanol veya alkol-su karışımı	Metanol, etanol veya alkol-su karışımı	Metanol, etanol veya alkol-su karışımı	Karbondioksit ya da karbondioksit modifiyeleri	Metanol, etanol veya alkol-su karışımı	Metanol
Sıcaklık	Kullanılan çözücüye bağlı	Isıtılabilir	Oda sıcaklığı	40-100	80-150	80-200
Basınç	Uygulanmaz	Uygulanmaz	Uygulanmaz	250-450 atm	Sistemin türüne bağlı	10-20 bar
Zaman	3-18 Saat	1 Saat	3-4 Gün	30-100 dakika	10-40 dakika	20-40 dakika
Çözücü hacmi (ml)	150-200	50-100	Örnek miktarına bağlı	Kullanılmaz	20-50	20-30

Ekstraksiyon yöntemleri içerisinde hepsi için kullanılan çözücü, bekleme süresi, uygulanan basınç, sıcaklık ve kullanılmakta olan çözücü miktarı bir hayli önemlidir [69]. Materyal bitkinin yapısına göre bir çözücü kullanılmaktadır. Yine kullanılan çözücüye gereken hacim bitkinin yapısı içindeki bileşiğin miktarına ve uygulanan ekstraksiyon yöntemine bağlı değişim göstermektedir [70]. Ekstraksiyon yöntemlerinin en önemli özellikleri süperkritik akışkan

ekstraksiyonun haricinde hepsinde bitki materyalinde olan bileşikleri ayırmak için çözücü kullanılması ve belirli bekleme süresinin olmasındadır. Bu bekleme süresinin en fazla olduğu yöntem ise maserasyon yöntemidir [71].

Çözücü Ekstraksiyonu

Hidrokarbon çözücüler ile ekstraksiyon yapılmasına dayanmaktadır. Ekstre edilecek malzemenin sıvı ya da katı fazda olmasına bağlı olarak katı-sıvı ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak sınıflandırılırlar. Çözücülerin toksik olması sebebiyle son zamanlarda tercih edilmezler.

Bu metodun buhar destilasyonuna bağlı olarak avantajı, ekstraksiyon esnasında düşük sıcaklık kullanılmasıdır. Genel olarak sıcaklık, soxhlet cihazında 60°C'lerdedir ancak, daldırma yönteminde 5-25 °C arasında değişir. Uygulanan düşük sıcaklık, aldığımız uçucu yağın buhar destilasyonuna oranla çok daha doğal bir içerik oluşmasını sağlamaktadır [72].

Çözücü ekstraksiyonunun iki tane dezavantajı bulunmaktadır. Bunlardan ilki ekstraksiyondan sonra yoğunlaştırma işlemi esnasında molekül ağırlığı düşük olan uçucu maddelerin kaybı ve artfakların oluşumudur. İkincisi ise ekstraksiyon sonrasında geriye kalan çözücüdür. Bu sorun hem çevre kirliliği hem de ekonomik(toksit özellikleri) bakımından önemlidirler. Kaliteli ve saf çözücüler büyük miktarlarda kullanıldığı zaman maddi bir yük oluşturmaktadır.

Anfloraj

Sümbültepeler, yasemin gibi bazı çiçekler az oranda yağ içerdiklerinden veya narin yapılarından dolayı, koparıldıktan sonra bile kokusunu yaymakta devam eden uçucu yağlar distilasyonla elde edilememektedir. Buna benzer durumlarda, anfloraj diye isimlendirilen zahmetli ve uzun süren işlemler uçucu yağ elde edilebilmesi için kullanılırlar. Geleneksel olarak hayvansal yağ kullanılsa bile günümüzde palm yağı, kakao yağı, hindistan cevizi yağı gibi yağlar ile anfloraj yapılıyor [73].

Bir kap içerisine baz yağı (yukarıda saydıklarımız) konulduktan sonra üstüne çiçeklerin mümkün mertebe sık aralıklar ile konulup, 24-48 saat beklettikten sonra, çiçeklerin taze olanları ile değiştirilerek, işlemin yaklaşık olarak 30 gün süre ile tekrar edilmesi esasına dayanmaktadır. Yağ uçucu bileşenler ile tamamen doyduktan sonra ulaşılan güzel kokulu ürünü kullanabiliriz [66].



Şekil 2. 14: Yaseminden Anfloraj Yapımı [66]

Maserasyon

Maserasyon, ıslatıp yumuşatma olarak bilinen bir ekstraksiyon yöntemidir. Bu yöntemde uçucu yağ elde edilecek olan bitki kurutulmuş olarak işleme sokulur. Kurutulmuş bitki ve çözücü belirlenmiş olan sıcaklıkta inkübasyonunu yapmak için inkübatöre konulur [74]. Konulmadan önce bir kapta ekstraksiyon etkisini artırmak amacıyla kuru bitki ile çözücü iyice karıştırılmaktadır [75]. Bu zaman çözücünün bitki hücreleri içerisinde daha çabuk ayrışmasını sağlamaktadır [76]. 60–70°C'deki erimiş bitkisel yağa veya hayvansal yağa batırılan çiçekler ısının etkisiyle parçalara ayrılarak aroma verici maddelerinin yağa geçmesi sağlanmaktadır. Yağ içinde kalan çiçekler ortamdan uzaklaştırılarak üzerlerinde biriken yağ, hidrolik basınç uygulamasıyla elde edilir ve aroma maddelerini içerdiği yağa geri ilave edilir. Bu işlem, yağ tamamen aroma maddeleri ile doyana kadar devam ettirilirmektedir. Maserasyon, bir hayli zaman alan verimsiz işlemdir [73].

Maserasyon yöntemi özel olarak uçucu yağların ayrıştırılmasında, esansiyel yağ üretmede sık kullanılan bir metot olarak bilinir. Maserasyon yönteminin adımları aşağıdaki şekilde sıralanabilirler [77]:

- Kullanılacak olan bitki meteryalinin kurutulması
- Çözücü ve bitki meteryalinin bir kapta beklemesi
- İnkübatörde uçucu yağ elde etmek için meserasyonun gerçekleştirilmesi

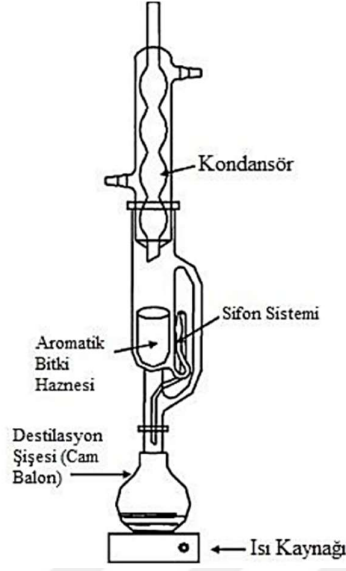
- Maserasyon işleminin sonucu yağın ayrıştırılması

Maserasyon işlemi epey eski bir yöntemdir. Hem uzun bir zaman almakta, hem de alınan verim emeğe oranla verimsiz kalır. Maserasyonun zorluğu ise materyalin sabit sıcaklıkta yağa batırılıp içinde bekletilme sürecidir. Bu süre içinde hem sıcaklığın aynı kalması, hem de çözünmesini beklemek gerekir [73].

Soxhlet Ekstraksiyonu

Yarı katı ve katı numuneler için uygulanan soxhlet ekstraksiyonu yöntemi, bitkilerin uçucu bileşiklerini elde etmek için kullanılan en ekonomik ve en temel yöntemdir. Bu metotta Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı adında aparat kullanılmaktadır. Cihaz; solvent şişesi, ekstraksiyon haznesi, ekstraksiyon kolu, sifon ismi verilen sıvı akışı borusu, ısınma ve yoğunlaştırıcı sistemlerinden oluşmaktadır. Esansı alınacak bitki türü kurutulur ve ufak parçacıklar şeklinde ekstraksiyon haznesine eklenir. Bu hazne ekstraksiyon kolunun içerisine yerleştirilir. Çözücü ilave edildikten sonra ısıtıcı ile birlikte maddenin buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşan madde soğutucu bölmesine ulaşır ve burada yoğunlaşarak yeniden ekstraksiyon koluna ulaşır ve haznenin içinde bulunan maddeyi çözmeye başlar.

Ekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için 6-24 saat aralığında zamana ve 100-500 ml çözücü kullanmak gerekmektedir [79]. Bu döngü bu şekilde tekrar eder devam ederek sonucunda arzu edilmiş olan esans yağı damıtma şişesinde oluşur. Şekil 2.15'de Castro ve ark. (2009)[78], verdiği soxhlet ekstraksiyon düzeneği gösterilmektedir.



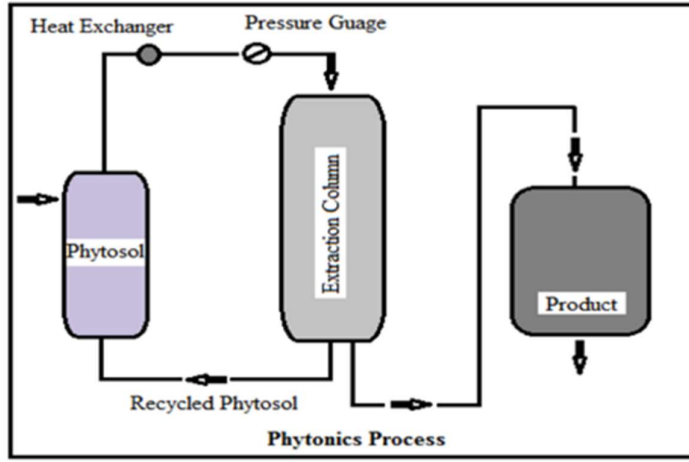
Şekil 2. 15: Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı [78]

Soxhlet ekstraksiyonunun, başka katı-sıvı ekstraksiyon modelleriyle karşılaştırıldığında çeşitli dezavantajları ve avantajları bulunmaktadır. En mühim avantajı maliyetinin bir hayli az olması ve başka katı-sıvı ekstraksiyon düzeneklerine göre daha fazla kütleyi ekstrakte etmekte olmasıdır [80]. Aynı zamanda numune devamlı olarak taze çözücüye de maruz kalabilmektedir. Soxhlet ekstraksiyonunun dezavantajları da, genellikle ekstraksiyonun süre uzunluğu ve uygulanan çözücünün organik gerekliliğinden oluşan sorunlardır. Soxhlet ekstraksiyonu gıda analizlerinde ve çevresel analizlerde de kullanılır. Uçucu yağ elde edilmesinde öncelikle düşük maliyetli olmasından ve kütleli olarak daha fazla numune ekstrakte edebilmesinden dolayı tercih edilmektedir [81].

Fitosol Tekniği ile Ekstraksiyon

Fitosol ekstraksiyonunda, çözücü olarak sıvılaştırılmış 1,1,1,2-tetrafloroetan (R-134a) gazı kullanılır. R-134a, su ve glikol çözücüler ile karışmaz, suda az çözünür (ağırlıkça 1500 ppm 20°C'de 1 bar) ancak düşük alkoller, eter esterleri ve hidrokarbonlar dahil olmak üzere bazı organik çözücü ile karışabilir. R-134a hidrolize karşı son derece dirençlidir. R-134a, hidrolitik olarak hassas malzemeleri sulu çözeltilerden veya su açısından zengin, taze biyokütle malzemelerinden çıkarmak için iyi bir etki gösterir. Çoğunlukla bu işlemle ekstrakte edilen ürünler, daha fazla fiziksel veya kimyasal işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılabilenimiz, uçucu yağların kokulu bileşenleridir.

Fitosoller ekstraksiyonu için, karıştırılmış bir ekstraksiyon kabı veya bir ekstraksiyon kolonu, buharlaştırma/toplama kabı, gaz kompresörü ve ısı eşanjörü gereklidir. Öncelikle materyal ekstraksiyon kabına koyulur. Sıvılaştırılmış gaz ekstraksiyon kabına 5 bar basınç altında gönderilir. İşlem sıvılaştırılmış gazın, sıvı ile maddenin yüksek basınçlı ekstraksiyon kabında bir süre temasta bırakılmasıyla gerçekleştirilir. Ekstraksiyon işlemi bittikten sonra, basınç düşürülerek sıvı fazdaki R-134a gaz fazına geçerek materyalden ayrılır [88,89].



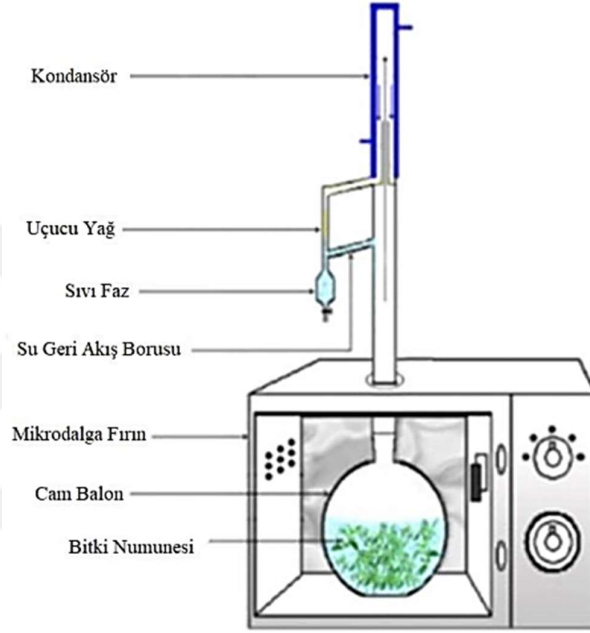
Şekil 2. 16: Fitosol Tekniği ile Ekstraksiyon Şeması [89]

Mikrodalga Ekstraksiyonu

Kısa sürede az miktarda çözücü ve enerji kullanılarak, mikrodalga enerjisiyle ekstraksiyon yapılmasına dayanır. Deney zamanı sıcaklık ve süre daimi olarak kontrol edilmelidir.

Mikrodalga ekstraksiyonunda, genellikle doğal ürünlerde ekstraksiyon, 2.5-75 GHz aralığında gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga enerjisinin etkinliği çözücünün içeriğine, uygulanan mikrodalga gücüne ve bitki materyaline büyük oranda bağlı olmaktadır. İyonik türlerin ve polar moleküllerin bulunduğu zamanlarda daha hızlı bir enerji yayılması görülmektedir. Mikrodalgayla ısıtmanın avantajı, moleküllerinin kutuplarında olan yükseltgenen zayıf hidrojen bağlarının bozundurulmasıdır. Klasik temas yolu ile ısı iletimi yöntemlerinden farklı olarak, mikrodalgalar vasıtasıyla örneğin tamamını aynı anda ısıtmak mümkündür. İki farklı sistemle gerçekleştirilen mikrodalga yardımıyla ekstraksiyonun en yaygın kullanılan sistemi, kapalı bir kap içerisinde yapılan, basınç ve sıcaklık kontrol edilebilen kapalı sistem ekstraksiyonudur. Diğer bir yöntemde ise, atmosferik basıncın etkisi altında açık kap içerisinde gerçekleştirilen

ekstraksiyondur. Bu yöntemin avantajı, kullanılan çözücü miktarının ve ekstraksiyon süresinin büyük oranla az olmasıdır. Mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle bitkilerdeki lignanlar ve polifenoller elde edilmektedir [82,83] .



Şekil 2. 17: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon [85]

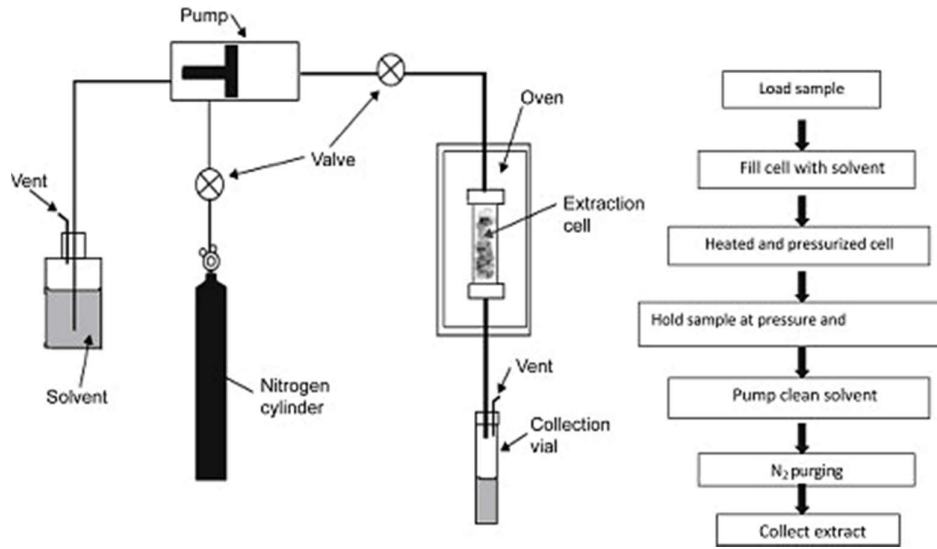
Şekil 2.17 de gösterilen bu yöntem Manouchehr ve ark. (2018)[85]'de yapılan çalışmadan alınmıştır. Bu uygulamada önemli olarak gül yağının çıkarılmasına çalışılmıştır. Bitki (gül) doğrudan, solvent ilave edilmeden mikrodalgada ısıtılır ve bitkinin dokularındaki yağ birikimlerinin patlamasına sebep olunur. Uçucu yağ damlacıkları kondansör yardımı ile alınmaktadır [84].

Mikrodalga destekli solvent ekstraksiyonu 10-25 dakika aralığında ekstraksiyon işlemi bitirdiği için zaman anlamında epey avantaj sağlamaktadır [86]. Bununla beraber ekstraksiyonda faydalanılan solvent miktarı 20-50 ml aralığı gibi düşük miktardadır. Ekstraksiyon metodunun dezavantajları da polar çözücüler içinde mikrodalga ışımasının yutulması ile sistemin temizleme gerektirmesi halleridir [87].

Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu

Klasik ekstraksiyon metodlarına alternatif olarak geliştirilmiş bir yöntemdir. Verim, çözücü tüketimi, ekstraksiyon süresi ve tekrarlanabilirlik benzeri avantajları bulunmaktadır. Metodun etkinliğini fazlaştırmak sebebiyle sıcaklık ve yüksek basınçta organik çözücüler kullanılır. Sıcaklığın fazlaştırılması, ekstraksiyonun kinetiğini hızlandırırken, arttırılan basınç çözücüyu sıvı şekilde tutarak hızlı ve güvenli bir ekstraksiyon sağlar. Üstelik yüksek basınç zamanı, çözücünün deney materyalinin içeri kısımlarına kolay nüfuz etmesini sağlamaktadır [90].

Bu metod da, çelik bir kabın içerisinde yerleştirilmiş olan yarı-katı veya katı örneğin çözücü ile birlikte bir fırın içinde 50–200 °C arasında değişmekte olan sıcaklıklarda ısıtılmasıyla başlar ve ısıtma esnasında fırına 500–3000 psi değeri aralığında basınç uygulanmaktadır. Ekstraksiyonun 5–10 dakikalarında içeriye yeni çözücü pompalanarak örnek ile kabın yıkanması sağlanır. Sistem içinde bulunan bütün çözücü genel olarak nitrojen gazı kullanılarak belirli bir şişe içerisinde toplanır [91].



Şekil 2. 18: Sıkıştırılmış Çözücü Ekstraksiyonu [91]

Süperkritik Sıvı Ekstraksiyonu

Doğal olan ürünlere organik çözücülerle işlem yapılması, gerek sağlıksal gerekse çevre açısından son zamanlarda pek istenmeyen bir olay haline gelmiştir. Bu esnada daha az çözücü tüketen, ekstraksiyon süresi diğer yöntemlere göre kısa olan ve normal şartlarda yüksek

sıcaklıkta çözünebilen bileşikleri ayıklama özelliğiyle süper kritik sıvı ekstraksiyonu bir hayli ilgi çekmiştir [92].

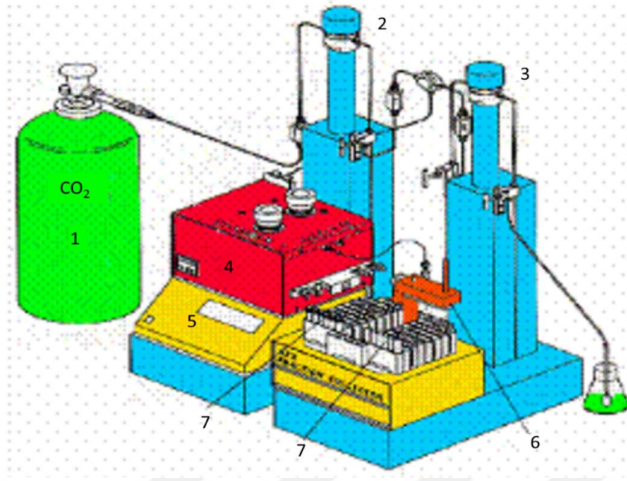
Süperkritik sıvıların düşük vizkoziteleri ve sıvıların yüksek difüzyon katsayılarıyla bir araya gelince bitkiler için ideal ekstraksiyon maddesi oluşur. Süperkritik sıvı ekstraksiyonunda uygulanan çözücüler arasında kolayca bulunabilmesi açısından, saflık oranının yüksek ve maliyetinin düşük olması kullanım şeklinin kolay ve çevre etkisinin düşük olması sebebiyle karbondioksit (CO₂) başta gelir [93].

Süperkritik CO₂, normal koşullar altında 40–50 °C ve 200–300 bar'da bitki ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Ekstraksiyon esnasında değişen basınç ve sıcaklık ile uçucu yağlara has belli bileşikler ayrıştırılabilmektedir. Tablo 2.2'de sıvı CO₂'de çözünebilen madde gruplarını görebiliriz [94,95,96].

Tablo 2. 2: Süperkritik sıvı CO₂ 'de çözünebilen madde grupları [94].

Kolay çözünenler	Az çözünenler	Hiç çözünmeyenler
<ul style="list-style-type: none"> • Düşük molekül ağırlığa sahip organikler, • Tiyoller, Tiyazoller, Pirazoller • Asetik asit, Benzaldehit, Hexanol ve gliserol asetatlar • Molekül ağırlığı 250'ye kadar olan bileşikler 	<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek molekül ağırlıktaki organikler, • Su, oleik asit, gliserol, decanol • Doymuş yağlar • Molekül ağırlığı 400'e kadar olan bileşikler. 	<ul style="list-style-type: none"> • Şekerler, proteinler • Tanenler, vakslar • Klorofil, karatenoidler, sitrik ve malik asitler • Amino asitler, nitratlar, pestisitler, insektisitler • Molekül ağırlığı 400'ün üzerinde olan bileşikler

Süperkritik akışkan ekstraksiyon düzeneğinde; CO₂ tüpü, basınç düşürme birimi, kontrol birimi, ekstraktör, katkı maddesi ekleme pompası, şırınga pompası ve ürün toplama kabı bulunur. Düzenekte yer alan sıvı akışkan pompayla ısıtıcıya iletilir. Bu esnada ısınma gerçekleştiği sırada ekstraktör devreye girmektedir. Bu sistemde çözünen karışım ayırıcıya gönderilmektedir. Ayırıcıdaki madde soğutucu yardımıyla süperkritik gazdan ayrışarak istenen şekle gelir [97]. Şekil 2.19'de süperkritik akışkan ekstraksiyon düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 2. 19: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyon Sistemi. 1) CO₂ tüpü, 2) şırınga pompası, 3) katkı maddesi ekleme pompası, 4) ekstraktör, 5) kontrol birimi, 6) basınç düşürme birimi, 7) ürün toplama kabı

Süperkritik sıvı ekstraksiyonunun kullanılması zamanı bir çok avantaj ve dezavantajlar ortaya çıkıyor. En mühim avantajı ekstraksiyon zamanının 20-60 dakika aralığında sürmesi ve uygulanan çözücünün 10-20 ml aralığında düşük tüketimde kullanılabilme şansının bulunmasıdır. Isısal olarak kararsız gözükün analizler zamanı ısı değiştirme seçeneklerinin bulunması ve CO₂'in toksik madde olmaması çok önemlidir [98]. Su, ışık ve ısıya karşı hassas olan gıda bileşenleri, endüstri üretiminde kullanılan çeşitli maddeler (tütün atıklarından nikotin ayrılması, sığır eti-yağ ayrılması, kahve kafein ayrılması) ve doğal maddelerin ayrılmasında da süperkritik akışkan ekstraksiyonu kullanılır [99]. Ekstraksiyonun dezavantajlı yönlerine ise; matrikse bağlı olmasını, polar analitlerin ekstraksiyonunda verimli olmamasını ve maliyetli olmasını gösterebiliriz [73] [9].

2.6. ÇÖZÜNÜRLÜK PARAMETRELERİ

Maddenin çözünürlük parametresi kohesif enerji yoğunluğuyla doğrudan alakalı olup, diğer taraftan ise katı maddenin stabilite ölçüsünü gösterir. Bu nedenlerden dolayı çözünürlük parametreleri birçok sorunların başarılı bir şekilde hallolmasında rol oynar [100].

2.6.1. Atomik Grup Katkı Modeli İle Çözünürlük Parametresi Hesaplanması

Çözünürlük parametresi hesaplamada, atomik grup katkı modeli çok fazla kullanılır. Bu tekniğe dayanan farklı grup katkı yöntemleri el kitabı ve literatürlerde anlatılmış ve hesaplamalarda kullanılmak için grup değerlerinin yazıldığı tablolar mevcuttur [101,102,103].

Farklı yöntemlerle hesaplanmış değerler tablolarda belirtilmiştir. VKH'in elde ettiği değerler polimere ait kohesif enerji ölçümlerinden, Hoy'un değerleri buhar basıncı verilerinden, Small'ın hesaplamış olduğu değerler ise buharlaşma ısısından yola çıkarak hazırlanmıştır.

Denklem (2.1) te toplam çözünürlük parametresi eşitliği gösterilmiştir [104,105,106,107].

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (2.1)$$

δ_t genel çözünürlük parametresidir δ_d , δ_p ve δ_h ise sırasıyla dispersif, polar ve hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklanan çözünürlük parametresi değerleridir.

HOFTYZER- VAN KREVELEN (VKH) Çözünürlük Parametreleri

Komponentlerin çözünürlük parametrelerini hesaplayan bu metotta grup katkı yöntemi kullanılmaktadır ve başlıca üç ana denklem ile ilgili etkileşim parametreleri hesaplanmaktadır [102,108]. Kullanılan eşitlikler ise aşağıda gösterilmiştir:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (2.2)$$

$$\delta_p = \frac{\sum F_{pi}^2}{V} \quad (2.3)$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (2.4)$$

Bu denklemlerde molar etkileşim sabiti, polar(F_p) ve dispersif(F_d) komponentlerine ayrılır. F_p ile F_d , molar etkileşim sabitinin polar ve dispersif komponentleridir. F_{pi} ve F_{di} , i fonksiyonel grubuna ait olan molar çekim sabitinin polar ve dispersif komponentlerine katkısını temsil

etmektedir. H-bağı için molar etkileşim sabiti kullanılamaz. Etkileşim sabitinin yerine H-bağı enerjisinden (E_{hi}) bahsedebiliriz.

HOY Çözünürlük Parametreleri

Yarı deneysel temellere dayanmakta olan Hoy metodu, grup katkı metodudur. Bu metotla hidrojen bağı, polar ve polar olmayan parametreler Hoy tarafından hesaplanmıştır [102].

Denklem (2.5)'de gösterildiği şekilde kümelenme sayısı(α), hesaplanır.

$$\text{Log } \alpha = 3.39(T_b/T_{cr}) - 0.1585 - \text{logV} \quad (2.5)$$

Denklemde olan, T_{cr} kritik sıcaklık, T_b ise kaynama sıcaklığıdır.

İfadede olan T_b/T_{cr} oranını Lyderson eşitliği olarak bilinen, denklem (2.6) ile hesaplamak mümkündür.

$$(T_b/T_{cr}) = 0.567 + \Delta T - (\Delta T)^2 \quad (2.6)$$

Toplanabilir özelliğe sahip molar fonksiyonlar;

$$F_t = \sum N_i F_{t,i} \quad (2.7)$$

$$F_p = \sum N_i F_{p,i} \quad (2.8)$$

$$V = \sum N_i V_i \quad (2.9)$$

$$\Delta_T = \sum N_i \Delta_{T,i} \quad (2.10)$$

Burada, V çözücünün molar hacmi, F_p polar komponent ait molar fonksiyon, F_t molar çekim fonksiyonu, Δ_T ideallikten sapma sebebiyle Lyderson düzeltme faktörü ve N_i ise i fonksiyonel grubunun sayısıdır.

Çözünürlük parametresi komponentleri;

$$\delta_t = (F_t + B) / V \quad (2.11)$$

$$\delta_p = \delta_t((1/\alpha)(F_p / (F_t + B)))^{1/2} \quad (2.12)$$

$$\delta_h = \delta_t((\alpha - 1) / \alpha)^{1/2} \quad (2.13)$$

$$\delta_d = (\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2)^{1/2} \quad (2.14)$$

Burada B sabiti taban değeri denilen sabittir ve değeri 277'dir [102].

Beerbower yöntemi

Hansen, grup katkısı yöntemiyle çözünürlük parametresini hesaplamak için Beerbower yöntemini önerdi. Bu yöntem için kullanılan denklem şu şekildedir:

(2.15)

$$\delta_x = \left[\frac{\sum \Delta V \delta_x^2}{\sum \Delta V} \right]^{1/2}$$

T.A. Albahri yöntemi

T.A. Albahri her bir fonksiyonel grubun yapısal grup katkı değerlerini SGC-MLR modeli ile tahmin etmiştir. Saf bir maddenin toplam çözünürlük parametresi hesabı için çok değişkenli nonlinear regresyon yöntemi ile aşağıdaki lineer denklemi önermiştir.

$$\delta_t = 16.484 + \sum n_i \delta_i \quad (2.16)$$

burada n_i , moleküldeki yapısal grupların sayısıdır ve δ_i , çözünürlük parametresine atom tipi yapısal grup katkısıdır. Bu denklemi ve moleküldeki atom tipi yapısal grupları kullanarak toplam çözünürlük parametresi hesaplanabilmektedir. [109].

2.7. KAYNAK ÖZETLERİ

Yapılan bir çalışmada modern ve klasik uçucu yağ elde etme yöntemleri genel olarak araştırılmış, yöntemlerin avantaj ve dezavantajları ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Her yöntemin kendi içinde eksi ve artıları olduğu görüldüğünden yöntem seçimi zamanı tamamıyla kullanıcının imkan ve amaçları doğrultusunda şekilleneceği sonucuna varılmıştır. Yöntem seçimi zamanı kullanıcının kendisine bu soruları sorması gerekmektedir: Uçucu yağ hangi maksatla üretiliyor? Endüstriyel amaçlı mı yoksa kemotaksonomik amaçlı mı? Modern yöntemler için gereken bütçe ve alt yapı bulunmakta mı? Bu sorulara verilecek cevaplar yöntemi belirleyici olacaktır[127].

Bir çalışmada biberiye hidrodistilasyonundan kalan kısmın da antioksidan ve doğal bir koruyucu olduğu gösterilmiştir [128]. Biberiyede bulunan fenolik bileşenler yanında, uçucu bileşiklerinde antioksidan aktiviteye katkı sağladığı literatürde yer almaktadır [129].

Dört tip kanser hücresi üzerinde (akciğer kanseri, kolon kanseri, meme kanseri ve rahim ağzı kanseri) biberiye ekstresiyle yapılan çalışmada biberiyenin akciğer kanseri üzerinde en yüksek sitotoksik aktivite gösterdiği saptanmıştır [130].

Son yıllarda biberiye diterpenlerinin, çeşitli faktörlerin indüklediği nöronal hücre ölümünü inhibe ettiği klinik çalışmalarda gösterilmiştir [131].

Biberiyenin içerdiği bir fenolik komponent olan karnosolün obezite tedavisinde etkili olabileceği düşünülmektedir [132]. Biberiye yaprağı ekstresi ile yapılan tedavide, biberiyenin indüklediği pankreas lipaz aktivitesinin inhibisyonu nedeniyle vücut ağırlığında azalma ve yağ oranında düşüş gerçekleşmiştir [133].

Başka bir çalışmada, Ferlemi ve arkadaşları [134] biberiye infüzyonunun, yetişkin erkek farelere oral olarak uygulanmasını takiben farelerde anksiyeteyi azalttığını ortaya koymuşlardır. İnsanlarda aynı etki, biberiye ve lavanta uçucu yağ kesecikleri kullanırken ortaya çıkan anksiyete ölçüm testindeki düşük skordan, kişisel ifadelerden ve nabız sayılarından kanıtlanmıştır [135].

Biberiyeden elde edilen uçucu yağın antibakteriyel, antifungal, antioksidan etkileri bulunmaktadır [136].

R. officinalis bir çalışmada mantar oluşumunu inhibe etmiş ve hiflerde değişikliklere neden olmuştur [137].

Biberiye uçucu yağı, İran'da geleneksel tedavide bir çok amaç için (analjezik, antiakne, antiinflamatuvar) topikal olarak kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada topikal jel olarak kullanılan sodyum diklofenak içine ilave edilen biberiye uçucu yağının transdermal emilime olan etkisi incelenmiştir. Bunun için farklı konsantrasyonlarda (%0,1, %0,5 ve %1) uçucu yağ içeren jellerin anti-nosiseptif etkisi fareler üzerinde değerlendirilmiştir. %0.5 uçucu yağ içeren topikal jelin 25, 30 ve 35 dakika sonra, %1 oranda uçucu yağ içeren topikal jelin ise 15 dakika sonra daha fazla analjezik etki göstermeye başladığı gözlenmiştir [138].

Bitkide fenolik diterpenler [139], rosmarinik asit [140], triterpenler [141], flavonoidler [142], karotenoidler ve α - tokoferol [143,144], uçucu yağın bileşiminde ökaliptol, kafur, borneol, α -

terpinol, α -pinen, linalol, dimetilfnol, bornilasetat, limonen, verbenon, kamfen [145,146,147] bulunmaktadır.

İçerdiği aktif yağlar, borneol, bornil asetat, kamfen, sineol, pinene ve kamfor olan biberiye aynı zamanda antioksidan özellikleri ile merkezi sinir sistemi, kardiyovasküler sistem ve genitouriner sistemin de dahil olduğu birçok sorunun önlenmesinde oldukça önemli rol oynamaktadır. Biberiyenin ayrıca 20'ye yakın varyetesi bulunmaktadır. Dik biberiye, sürünen biberiye, çam kokulu biberiye, arp biberiye, madaline tepesi biberiye, pembe biberiye, beyaz biberiye, altın yağmur biberiye bunlardan bazılarıdır [148].

Biberiye antioksidan özelliği çok yüksek bitkilerden biri olarak kabul edilmektedir. İçerdikleri esansiyel yağlar çok aktiftir. Flavonlar, diterpenler, steroidler ve triterpenler dahil birçok bileşenin izole edildiği biberiyenin antioksidan aktivitesi doğrudan içerdiği iki fenolik diterpen olan karnosik asit ve karnosolden gelmektedir [149].

Rosmarinus, *Pteronia incana* ve *Artemisia afra* türlerine ait uçucu yağların seçilen maya ve bakteriler üzerindeki antimikrobiyal aktivitelerinin karşılaştırmalı incelemesini yapmışlardır. Toplam 41 çeşit maya ve bakteri kullanılarak yaptıkları çalışmada *Rosmarinus officinalis* ve *Artemisia afra*'ın benzer ve *Pteronia incana* türüne göre çok daha yüksek antimikrobiyal aktiviteye malik olduğunu bulmuşlardır [150].

Bir çalışmada farklı mevsimsel varyasyonlar ve farklı bölgelerde bulunan *Rosmarinus officinalis* türünün metanol özütlerinin ve esansiyel yağlarının antimikrobiyal aktivitesini araştırmışlardır. Çalışma neticesinde esansiyel yağlar, metanol ekstraktlarına göre çok yüksek antioksidan özellik içerdiğini bulmuşlardır. Bundan başka sıcak iklim olarak Mersin, az sıcaklığa sahip olan İzmir ve çok daha serin olarak bilinen Çanakkale şehirlerden getirilen örneklerin sahip olduğu antioksidan özellik arasında mühim bir fark bulamamışlardır [151].

Başka bir çalışmada, *Nigella sativa* ve *Rosmarinus officinalis* türlerinde bulunan uçucu yağlar, rosmarinik asit, karnosik asit ve sesamolün antioksidan aktivitesini ABTS ve DPPH yöntemlerini uygulayarak yapmışlardır. Yapmış oldukları çalışma sonucunda, biberiye özütünün *Nigella sativa*'dan daha yüksek fenolik bileşene ve daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [152].

Biberiye (*Rosmarinus officinalis L.*), yaygın olarak baharat ve ilaç olarak kullanılır. Bitki geleneksel olarak hafıza ile ilgili bozuklukları, baş ağrısını, hipertansiyonu, uykusuzluğu ve solunum sistemi ile ilgili hastalıkları tedavi etmek için kullanılır. Biberiye, güçlü bir kalp uyarıcısı, güçlü bir antiseptik, antispazmodik, gaz giderici, sinir toniği olarak kabul edilir, kepek ve cilt hastalıklarını tedavi etmek için kullanılır. [153].

|



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KİMYASAL MADDELER

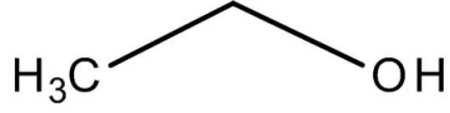
Bu tez çalışmasında otların ekstraksiyonu zamanı kullanılan kimyasal maddeler ve bu maddelerin alındığı firmaların isimleri aşağıdaki 3.1.tabloda verilmiştir. Bu kimyasal maddelerin hepsi ilk haliyle kullanılmıştır.

Tablo 3. 1: Ekstraksiyonu sırasında kullanılan kimyasallar

Madde	Markası	Üretim yeri
Etanol	Merck	Darmstadt/ Almanya
Metanol	Sigma-Aldrich	Steinheim/Almanya
N-Heptan	Merck	Darmstadt/ Almanya
N-Hekzan	Merck	Darmstadt/ Almanya
N-Oktan	Merck	Hohenbrunn/ Almanya
Etil laktat	Merck	Belçika
Siklohekzan	Lachema	Çekya
Etilen Glikol	Sigma-Aldrich	Steinheim/Almanya
Dimetil Süksinat	Merck	Darmstadt/ Almanya
Dimetil Glutarat	Merck	Darmstadt/ Almanya

3.1.1. Etanol

Etanol hafif hoş kokulu, yanıcı ve renksiz bir sıvıdır. Bu alkol içeceklerde kullanılabilen tek alkol türüdür. Etanolün açık formülü şekildeki gibidir ve özellikleri tabloda verilmiştir [110].



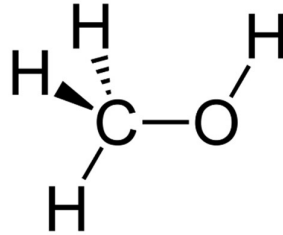
Şekil 3. 1: Etanol molekülünün açık formülü

Tablo 3. 2: Etanol özellikleri

Kapalı formül	C ₂ H ₅ OH
Safılık	%96
Molekül ağırlığı	46.07 g/mol
Kaynama noktası	78.3°C (1013hPa)
Erime noktası	-114.5°C
Yoğunluk	0.790-0.793 g/cm ³ (20°C)
Marka	Merck
Üretim yeri	Almanya

3.1.2. Metanol

Metanol, renksiz, keskin bir kokuya sahip, hafif tatlı, çok uçucu bir sıvı olarak bilinir . Suyla tamamen karışır. Geçmiş zamanlarda odunun damıtılması yöntemiyle elde edildiğinden, bazı kaynaklarda odun alkolü de denir. Daha sonra metanol, karbonmonoksitle hidrojenin yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta bırakılması yolu ile üretilir. Metanola ait özellikler ve molekülünün açık formülü aşağıda belirtildiği gibidir [111].



Şekil 3. 2: Metanol molekülünün açık formülü

Tablo 3. 3: Metanol özellikleri

Kapalı formül	CH ₃ OH
Safılık	%99.7
Molekül ağırlığı	32.4 g/mol
Kaynama noktası	64-65°C
Erime noktası	-97.6°C
Yoğunluk	0.792 g/cm ³
Marka	Sigma-Aldrich
Üretim yeri	Steinheim/Almanya

3.1.3. n-Heptan

n-Heptan, alkanlar sınıfındandır ve doymuş bir hidrokarbondur. Heptan (ve onun birçok izomeri), laboratuvarında polar olmayan bir çözücü şeklinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Heptan buharlarına maruz kalındıkta, uyuşukluk, baş dönmesi, mide bulantısı, koordinasyon bozukluğu, bilinç kaybına, dermatit, iştahsızlığa neden olabilir. n-Heptanın özellikleri ve açık formülü aşağıda verilen şekildedir [112].



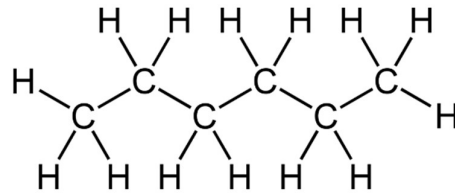
Şekil 3. 3: n-Heptan molekülünün açık formülü

Tablo 3. 4: n-Heptan özellikleri

Kapalı formül	C ₇ H ₁₆
Safılık	%99
Molekül ağırlığı	100.21 g/mol
Kaynama noktası	97 - 98 °C (1013 hPa)
Erime noktası	-91.0 °C
Yoğunluk	0.68 g/cm ³ (15 °C)
Marka	Merck
Üretim yeri	Darmstadt/Almanya

3.1.4. n-Hekzan

n-Hekzan, düz zincirli alkandır ve sanayide organik çözücü olarak, ayrıca laboratuvarlarda yağ çözücü olarak kullanılmaktadır. Buharları patlayıcı olabilir ve oldukça yanıcıdır. Yutulması halinde ve solunum yoluna nüfuzu zamanı öldürücü etkisi vardır. Cilt tahrişine ve baş dönmesine yol açar. Tekrar tekrar soluyarak uzun süre maruz kalmak sinir sistemi organlarına zararlıdır. Bu solvente ait özellikler ve molekülünün açık formülü aşağıdaki gibidir [113].

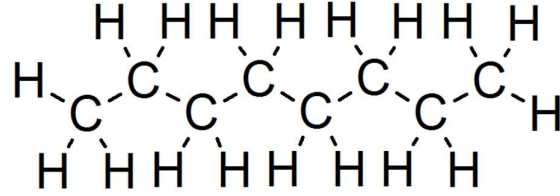
**Şekil 3. 4:** n-Hekzan molekülünün açık formülü

Tablo 3. 5: n-Hekzan özellikleri

Kapalı formül	C_6H_{14}
Safılık	%96
Molekül ağırlığı	86.18 g/mol
Kaynama noktası	68.5-69.1 °C
Erime noktası	-96°C
Yoğunluk	0.6548 g /mL ⁻¹
Marka	Merck
Üretim yeri	Darmstadt/Almanya

3.1.5. n-Oktan

N-oktan renksiz, benzin kokulu bir sıvıdır. Yoğunluğu sudan daha azdır ve suda çözünmediği için su üzerinde yüzer. Tüm düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonlardaki gibi, oktan da çok yanıcıdır ve uçucudur. Tahriş edici buhar üretir. Tez çalışmasında kullanılan n-Oktanın açık formülü ve özellikleri aşağıdaki gibidir [114,115].

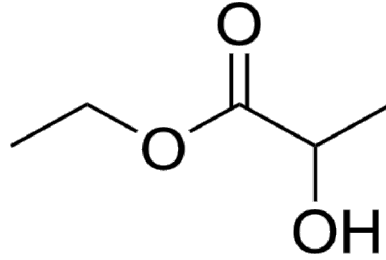
**Şekil 3. 5:** n-Oktan molekülünün açık formülü

Tablo 3. 6: n-Oktan özellikleri

Kapalı formül	C ₈ H ₁₈
Safılık	%99
Molekül ağırlığı	114.23 g/mol
Kaynama noktası	125,62 °C
Erime noktası	-56,6 °C
Yoğunluk	0,703 g/ cm ³
Marka	Merck
Üretim yeri	Hohenbrunn/ Almanya

3.1.6. Etil laktat

Etil laktat, renksiz ve hafif kokuya sahip, genellikle çözücü olarak kullanılan berrak bir sıvı olarak bilinir. Ciddi göz hasarına ve solunum yolu tahrişine yol açabilir. Kolay alevlenen sıvı ve buhar olduğu için ısıdan uzak tutulması gerekmektedir. Etil laktata ait özellikler ve molekülünün açık formülü aşağıda verilmiştir [116,117].

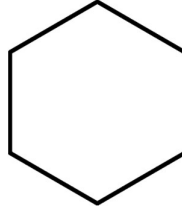
**Şekil 3. 6:** Etil laktat molekülünün açık formülü

Tablo 3. 7: Etil laktat özellikleri

Kapalı formül	$C_5H_{10}O_3$
Safılık	%99
Molekül ağırlığı	118.13 g/mol
Kaynama noktası	151 - 155 °C
Erime noktası	-26 °C
Yoğunluk	1,03 g/cm ³
Marka	Merck
Üretim yeri	Belçika

3.1.7. Sikloheksan

Sikloheksan, naylon yapımında, boya sökücü olarak, solvent ve diğer kimyasalların yapım aşamasında kullanılır. Bu solvent petrol benzeri kokuya sahip, renksiz bir sıvı olarak bilinir. Kolay alevlenen ve çevresel olarak tehlikeli kimyasal maddedir. Kullanılan sikloheksanın özellikleri ve molekülünün açık formülü aşağıda belirtildiği gibidir [118,119].

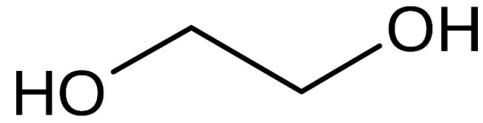
**Şekil 3. 7:** Sikloheksan molekülünün açık formülü

Tablo 3. 8: Sikloheksan özellikleri

Kapalı formül	C ₆ H ₁₂
Safılık	%99
Molekül ağırlığı	84,16 g/mol
Kaynama noktası	80,74 °C
Erime noktası	6,47 °C
Yoğunluk	0,7739 g/mL
Marka	Lachema
Üretim yeri	Çekya

3.1.8. Etilen Glikol

Etilen glikol suyu emen sentetik renksiz bir sıvı maddedir. Bu madde çevreye yönelik büyük tehdittir. Acil adımlar atarak çevreye yayılmasını sınırlamak gereklidir. Sıvı olduğu için kolayca toprağa nüfuz etmekle, yakındaki akarsuları ve yeraltı sularını kirletebilir. Kokusuzdur ve tatlı bir tadı vardır [120,121].



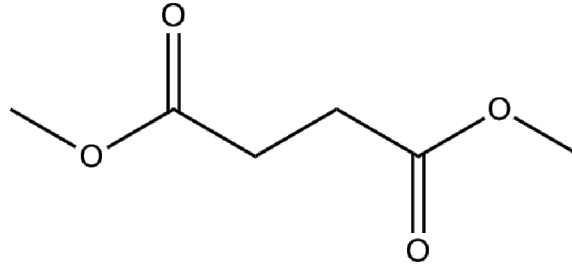
Şekil 3. 8: Etilen Glikol molekülünün açık formülü

Tablo 3. 9: Etilen Glikol özellikleri

Kapalı formül	C ₂ H ₆ O ₂
Safılık	%99.8
Molekül ağırlığı	62.07 g/mol
Kaynama noktası	197,3 °C
Erime noktası	-12,9 °C
Yoğunluk	1,1132 g/cm ³
Marka	Sigma-Aldrich
Üretim yeri	Steinheim/Almanya

3.1.9. Dimetil Süksinat

Dimetil süksinat renksiz, soğukta katılaşan, hoş eterik-şarabımsı, hafif meyvemsi kokulu bir sıvıdır [122,123].

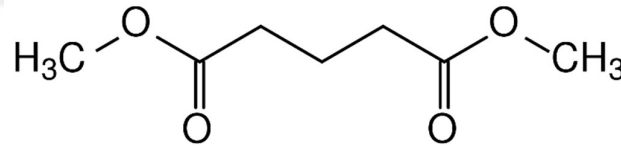
**Şekil 3. 9:** Dimetil Süksinat molekülünün açık formülü

Tablo 3. 10: Dimetil Süksinat özellikleri

Kapalı formül	$C_6H_{10}O_4$
Safılık	%95
Molekül ağırlığı	146.14 g/mol
Kaynama noktası	195,3°C
Erime noktası	19,5 °C
Yoğunluk	1.119-1.120 g/ml
Marka	Merck
Üretim yeri	Darmstadt/ Almanya

3.1.10. Dimetil Glutarat

Dimetil glutarat hoş bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır [124,125].

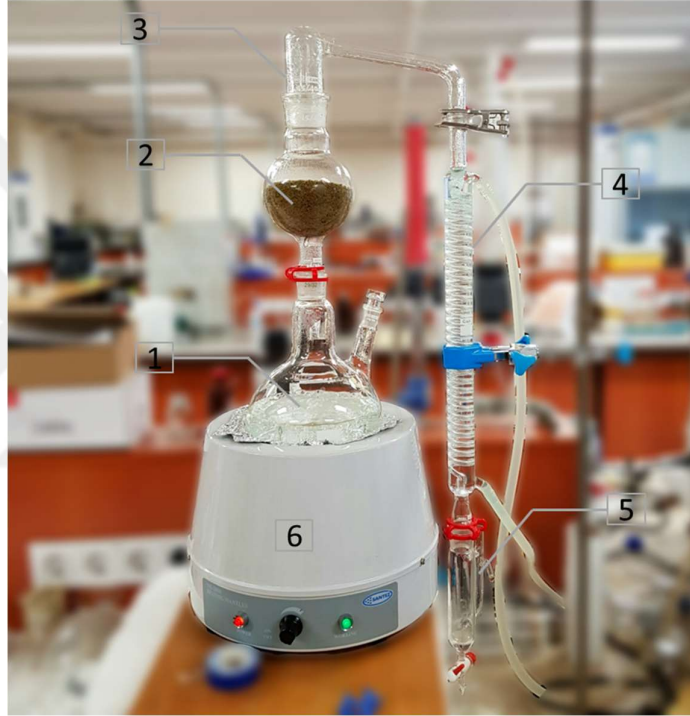
**Şekil 3. 10:** Dimetil Glutarat molekülünün açık formülü**Tablo 3. 11:** Dimetil Glutarat özellikleri

Kapalı formül	$C_7H_{12}O_4$
Safılık	%99
Molekül ağırlığı	160.16 g/mol
Kaynama noktası	93,5-94,5 °C
Erime noktası	-42,5 °C
Yoğunluk	1.085-1.090 g/ml
Marka	Merck
Üretim yeri	Darmstadt/ Almanya

3.2. UÇUCU YAĞIN ELDE EDİLMESİ

3.2.1. SU-BUHAR DESTİLYASYONU

Öncelikle su-buhar destilasyon düzeneği kurulur (Şekil 3.11).

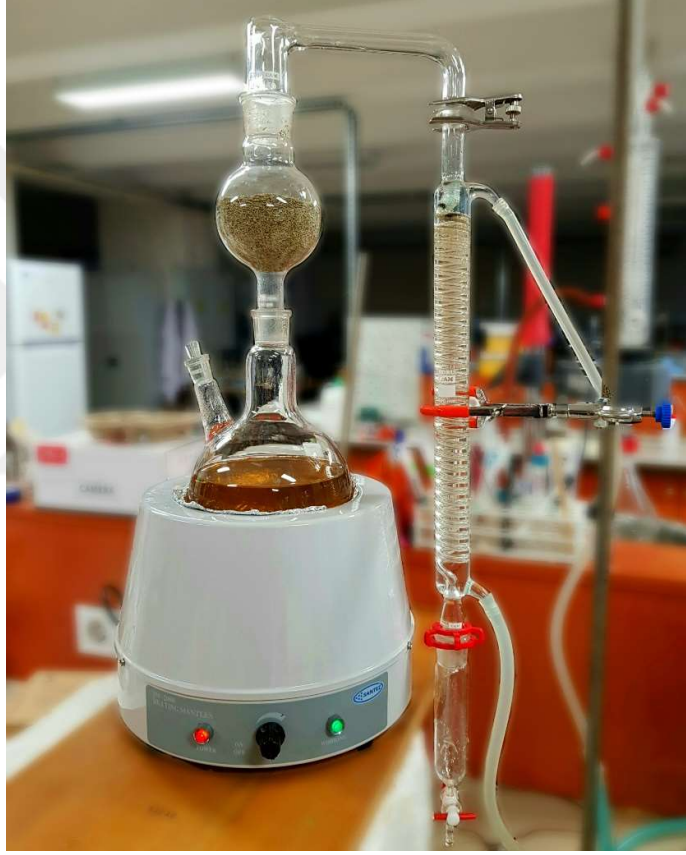


Şekil 3. 11: 2 L'lik balonla kurulmuş destilasyon düzeneği

1. Suyun konulduğu balon
2. Karışımın konulduğu balon
3. Su buharının geçişini sağlayan cam bağlantı çubuğu
4. Soğutucu
5. Toplama kabı
6. Isıtıcı

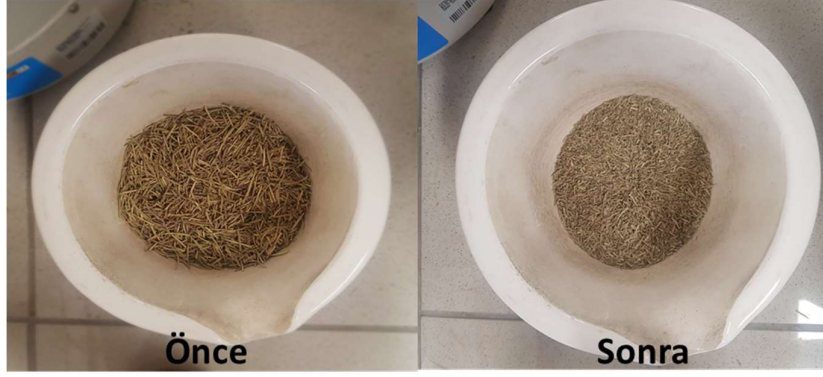
1.5 litre saf su 2 L'lik (1 no'lu) balona alınmıştır ve 100g kurutulmuş biberiye 2 no'lu balona konur ve sistem ısıtılarak su buharı geçirilmeye başlanır. Soğutucu sıcaklığı 15°C'ye ayarlanır.

Isıtma işlemi 2.5 saat devam ettirilir. Daha sonra 5 no'lu toplama kabında yoğunluk nedeniyle su ve uçucu yağ ayrılır. Bu yöntemin sahip olduğu parametreler için, optimum değerleri tespit etmek için deneyler, 2 L ve 0.5 L olmak üzere iki farklı hacim değerinde yapılmıştır. (Şekil 3.12).



Şekil 3. 12: 0.5 L'lik balonla kurulmuş destilasyon düzeneği

Bundan başka kurutulmuş biberiye havanda öğütülüp elekte elenerek farklı boyutlara getirilmiş ve deneylerle optimum değerleri bulunmuştur.



Şekil 3. 13: Biberiyenin havanda öğütüldükten önceki ve sonraki şekli



Şekil 3. 14: Biberiyenin farklı boyutlarının şekli

Ayrıca deneylerde üç farklı miktarlarda (100g,150g,200g) dolgu maddesi kullanılarak da optimum değerler araştırılmıştır (Şekil 3.15). Dolgu maddesi olarak raschig halkaları kullanılmıştır.



Şekil 3. 15: Dolgu maddesi kullanılarak hazırlanan deney

3.2.2. Soxhlet Ekstraksiyonu

Soxhlet deney düzeneği hisseleri aşağıdalardan oluşmaktadır.

1. Solventin konulduğu balon
2. Ekstraksiyon kolu
3. Geri soğutucu
4. Soxhlet kartuş
5. Isıtıcı

Soxhlet ekstraksiyonu deneyinde solvent olarak 250 ml hekzan, 1 L'lik balona alınmıştır. 13g biberiye kartuşun içerisine alınır ve ekstraksiyon koluna konulur. Isıtıcı yardımıyla solventin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan solvent ekstraksiyon kolundan geçerek soğutucuya ulaşır. Soğutucu sıcaklığı 20°C'ye ayarlanır. Geri soğutucuda yoğunlaşan solvent tekrar ekstraksiyon koluna gelir ve kartuş içerisinde olan maddeyi çözer ve balona geri döner. Bu işlem tekrarlanarak ekstraksiyon tamamlanmış olur. Deney zamanı sistemin yaptığı sifon sayısı not alınır.

3.2.3. Ev Tipi Mikrodalga ile Mikrodalga Ekstraksiyonu

Bu ekstraksiyon zamanı Oilextech marka EssenEx 100A model aparat kullanılmıştır. Ev tipi mikrodalga ekstraksiyon aparatı Şekil 3.16'da gösterilmiştir.



Şekil 3. 16: Ev tipi mikrodalga ekstraksiyon aparatı [126]

Deney ev tipi mikrodalga kullanılmıştır. 100g biberiye tartıldıktan sonra cam aparatın iç tarafına doğru yerleştirilmiştir. Camın orta kısmı boş bırakılır ve bu kısma delikli metal aparat yerleştirilir. Metal aparatın içerisine boş bir beher yerleştirilmiştir. Şekil 3.16'da gösterilmiş buz oluşturma için olan aparatları içerisine saf su konular ve buz oluşturulur. Buz, vida ile cam aparatın kapak kısmına tutturulur ve boş beherin üzerine gelmesine dikkat ederek kapak kapatılır. Daha sonra cam aparat mikrodalgaya alınmış, yanına yaklaşık 25 ml su ile dolu başka cam beher konulmuştur. Analiz çeşitli sürelerde ve biberiyeyi %50 oranında ıslatıp kullanarak tekrar edilmiştir.

3.2.4. Çözücü Ekstraksiyonu (Solvent Extraction)

Bu yöntem zamanı on farklı çözücü (etanol, metanol, n-heptan, n-hekzan, n-oktan, etil laktat, siklohekzan, etilen glikol, dimetil süksinat ve dimetil glutarat) ve iki farklı lokasyondan alınmış (Çanakkale ve Manisadan) biberiye kullanılmıştır. Bu yöntemin adımlarını şu şekildedir:

Öncelikle biberiyeler 5 g olacak şekilde hassas terazide tartılmış ve deney şişelerine aktarılmıştır. Daha sonra çözücü 20ml olacak şekilde, içinde biberiye bulunan şişelere ilave edilir. Tüm deney şişelerini önceden 25°C ısıtılmış inkübatöre konular. İnkübatörde 6 saat 50 rpm'de karıştırılarak ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilir. Sıvı karışımı biberiye parçalarından ayırmak için filtreden geçirilerek analize hazır hale getirilir. Şekil 3.17'de ekstraksiyondan sonra fotoğrafı çekilmiş deney şişeleri gösterilmektedir.



Şekil 3. 17: Ekstraksiyon sonrası deney şişeleri

3.2.5. Şişme Kinetiği Deneyleri

Bu deneyler zamanı farklı lokasyonlardan alınmış biberiye türleri 1.5g tartılarak şekil 3.18'deki süzgece konulur. Süzgeç, içerisine saf su doldurulmuş beherin içerisine yerleştirilir. Daha sonra beher önceden 25°C ısıtılmış inkübatöre konulur. Belirli aralıklarla saf sudan çıkarılan süzgeç önce kağıt havluyla fazla suyu alınır daha sonra hassas terazide tartılır. Hangi aralıklarla tartıldığı ve kütlesi not alınır. Aşağıdaki fotoğraflarda biberiyenin deney öncesi ve sonrası şekilleri gösterilmiştir.



Şekil 3. 18: Biberiyenin deneyden önceki ve sonraki halleri. |

4. BULGULAR

4.1. SU-BUHAR DESTİLASYONU VERİLERİ

Bu yöntem ile yapılan destilasyon deneylerinde sırayla parametreler değiştirilerek, optimum değerler bulunmaya çalışılmıştır. Bu değerler:

- İki farklı yörelerden olan biberiye kullanımı,
- Destilasyon düzeneğinde farklı hacimlerde olan balonların kullanımı,
- Farklı boyutlara getirilmiş biberiye kullanımı,
- Farklı miktarlarda dolgu maddesi kullanımı.

Tablo 4. 1: 1.5 mm boyutlu Çanakkale (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	II	IV	XVIIa	XXII a	XXII b	XX a	XX b	XX c
Balon (L)	2L	2L	2L	0.5L	0.5L	2L	2L	2L
Dolgu maddesi (g)	—	—	—	—	—	100	150	200
Sonuç (g)	0.2268	0.1838	0.2122	0.2223	0.2343	0.2354	0.2575	0.2420
Ortalama sonuçlar (g)	0.2077			0.2284		0.2446		

Tablo 4. 2: 855 mic boyutlu Çanakkale (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	XVI	XVII b	XVIIc	III	XIX c	V a	V b	V c
Balon (L)	2L	2L	2L	0.5L	0.5L	2L	2L	2L
Dolgu maddesi (g)	—	—	—	—	—	100	150	200
Sonuç (g)	0.1953	0.2240	0.2433	0.2960	0.3085	0.2657	0.2773	0.2603
Ortalama sonuçlar (g)	0.2209			0.3023		0.2678		

Tablo 4. 3: 650 mic boyutlu Çanak kale (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	X c	X d	X a	X b
Balon (L)	2L	2L	0.5L	0.5L
Dolgu maddesi (g)	—	—	—	—
Sonuç (g)	0.2640	0.2768	0.2760	0.2886
Ortalama sonuçlar (g)	0.2704		0.2823	

Tablo 4. 4: 1.5 mm boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	XIII	XVIIIa	XVIIIb	XXIIIa	XXIIIb	IX	XXI b	XXI a
Balon (L)	2L	2L	2L	0.5L	0.5L	2L	2L	2L
Dolgu maddesi (g)	—	—	—	—	—	100	150	200
Sonuç (g)	0.1900	0.2023	0.2178	0.2280	0.2354	0.2533	0.2388	0.2245
Ortalama sonuçlar (g)	0.2034			0.2317		0.2389		

Tablo 4. 5: 855 mic boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	VIII	XII	XV	XXIV	XXIV	XXII a	XIX a	XXII b
Balon (L)	2L	2L	2L	0.5L	0.5L	2L	2L	2L
Dolgu maddesi (g)	—	—	—	—	—	100	150	200
Sonuç (g)	0.2445	0.2703	0.2420	0.3186	0.3074	0.2775	0.2930	0.2636
Ortalama sonuçlar (g)	0.2523			0.3130		0.2780		

Tablo 4. 6: 650 mic boyutlu Manisa (100g) biberiye deney sonuçları

Deneyler	XIX b	XIX d	XIX e	XIX f
Balon (L)	2L	2L	0.5L	0.5L
Dolgu maddesi (g)	–	–	–	–
Sonuç (g)	0.3020	0.3145	0.3316	0.3380
Ortalama sonuçlar (g)	0.3083		0.3348	

Yukarıdaki tablolardan görüyoruz ki, her iki yörede yetişen biberiyenin uçucu yağ verimi düşük çıkmıştır. Ancak, Manisa Bölgesinde yetişen biberiyenin verimi, Çanakkale Bölgesine göre göreceli daha yüksek çıkmıştır. Manisa Bölgesinde yetişen kurutulmuş biberiyelerin kullanılması verimin artmasını sağlamıştır.

Buhar destilasyonunda biberiye, farklı hacimlerde olan 2 L'lik ve 0.5 L'lik balonlara konulmuştur. Tablolardaki verilere baktığımızda her iki tür biberiyenin için deneylerin 0.5 L'lik balonda yapılması verimin göreceli artmasını sağlamıştır.

Daha sonra deneyler zamanı farklı boyutlarda olan biberiyeler kullanılmıştır. Bu zaman en iyi sonucu 650 mic boyuta kadar öğütülmüş biberiyelerden aldık. Biberiyenin boyutu küçüldükçe dolgu maddesinin verime etkisi görülmemiştir.

Bundan başka deneylerde dolgu maddesi olarak üç farklı miktarlarda (100g, 150g, 200g) raschig halkaları kullanılmıştır. Tablolara baktığımızda en iyi sonuçları 150g dolgu maddesi kullanarak elde etmişiz. En düşük sonuçları ise 200g dolgu maddesi kullandığımız zaman almışız.

Genel olarak baktığımızda en iyi sonuçta, 650 mic boyutlu Manisa biberiyesi ve 0.5L balon kullanarak ulaşılmıştır. Bu zaman sonuç olarak 0.3348g uçucu yağ alınmıştır.

4.1.1. Elek analizi

Analiz zamanı Çanakkale biberiyesi hassas terazi ile 130g olacak şekilde tartıldı ve eleğe eklendi. Eleme işlemi bittikten sonra eleğin 1.5 mm olan kısmından 103,0112g, 855mic olan kısmından 19,8660g, 650mic kısmından ise 6,5428g biberiye alınmıştır.

4.2. SOXHLET EKSTRAKSİYONU VERİLERİ

Bu deney kartuş içerisine en fazla konulabilen 13g biberiye ile yapıldığı için, biberiye yağı veriminin düşük olduğu görülmüştür. Bu yüzden verimli şekilde uçucu yağ almak için deneyler su-buhar destilasyon yöntemi ile yapılmaya devam edilmiştir. Farklı solventlerle biberiyenin ekstraksiyonunu daha düşük maliyetle araştırmak için Çözücü Ekstraksiyonu yöntemini kullandık.

4.3. EV TİPİ MİKRODALGA İLE MİKRODALGA EKSTRAKSİYON VERİLERİ

Biberiye yağı verimi düşük olmasına göre, ev tipi mikrodalga aparatı ile yapılan mikrodalga ekstraksiyonu deneylerinde, hem kuru halde hem de %50 oranında ıslatılıp kullanılan biberiyelerden verim alınamamıştır.

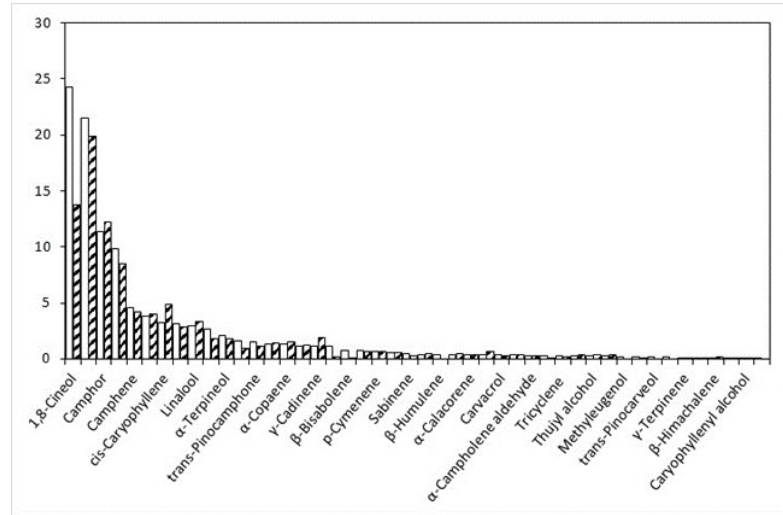
4.4. ANALİZ SONUÇLARI

Tablo 4. 7: GC-MS Analizi Bileşenler Tablosu (Çanakkale ve Manisa biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ)

Madde	RT	RI, Babushok	RI, Hesaplanan	Çanakkale biberiyesi için yüzde kompozisyon	Aynı değerlerin Manisa biberiyesi için yüzde kompozisyonu
Tricyclene	7.80	923,2	918	0,28	0,18
α -Thujene	8.31	927.8=928	931	21,51	19,9
Camphene	8.90	950,3	946	4,57	4,21
2,4-Thujadiene	9.03	955,6	949,1	1,29	1,4
Sabinene	9.96	973	972,5	0,46	0,28
1-Octen-3-ol	10.29	980	980,9	0,14	0,1
β -Myrcene	10.55	989,2	987,4	1,16	1,21
α -Phellandrene	11.31	1004,1	1005,7	3,15	2,81
α -Terpinene	11.67	1017,1	1013,5	0,41	0,47
p-Cymene	12.13	1024,3	1023,6	3,84	4,04

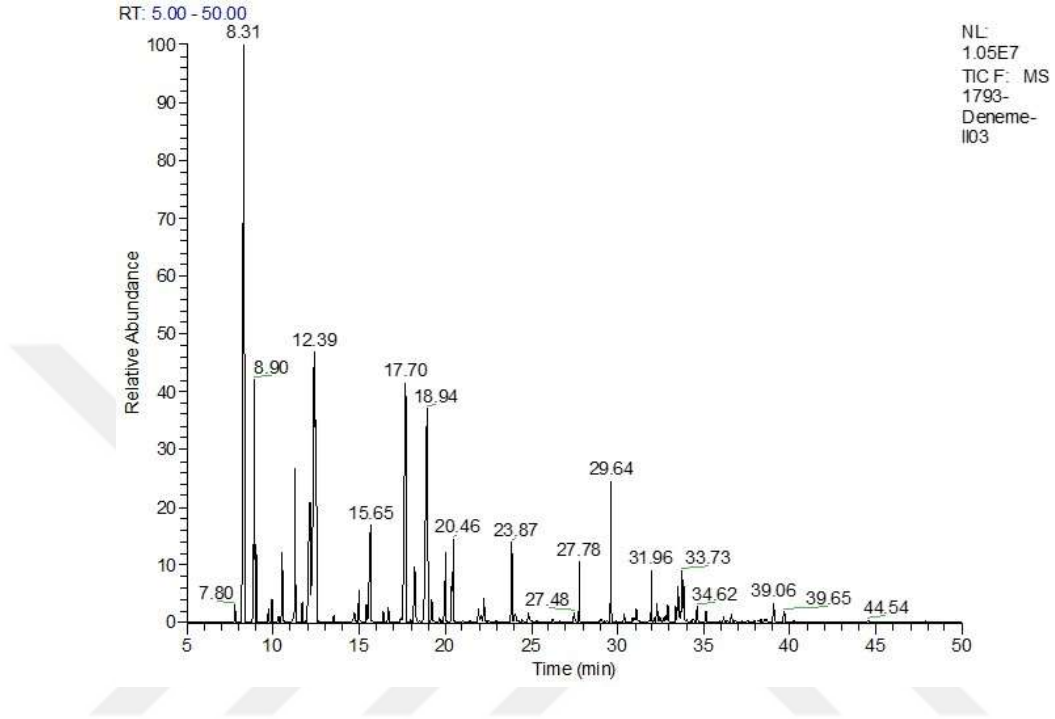
1,8-Cineol	12.45	1031,8	1030,6	24,27	13,79
γ -Terpinene	13.53	1059,7	1054,1	0,12	0,11
Terpinolene	14.72	1086,9	1080,1	0,32	0,32
p-Cymenene	14.99	1087,9	1086	0,65	0,65
Linalool	15.65	1099	1100,4	2,95	3,37
Chrysanthenone	16.41	1124,5	1116,1	0,28	0,41
α -Campholene aldehyde	16.68	1124,1	1122,7	0,31	0,31
trans-Pinocarveol	17.44	1140	1139,1	0,13	–
Camphor	17.70	1143,4	1144,7	11,38	12,19
trans-Pinocamphone	18.25	1162	1156,6	1,49	1,16
Borneol	18.94	1166,2	1171,5	9,84	8,52
Terpinen-4-ol	19.22	1177,1	1177,5	0,39	0,46
α -Terpineol	20.00	1189,7	1194,4	2,06	1,77
Myrtenol=Nopol	20.36	1194,1	1202,2	0,54	0,54
Verbenone	20.46	1206,2	1204,3	2,62	1,78
trans-Carveol	21.04	1217,1	1216,9	0,05	–
Thujyl alcohol	21.94	GC-MS WILEY7	1236,4	0,27	0,34
d-Carvone	22.07	1242	1239,3	0,13	–
Bornyl acetate	23.87	1283,5	1278,3	1,6	0,97
trans-Anethole	24.01	1285,2	1281,3	0,29	0,08
Carvacrol	24.83	1300,4	1299,1	0,33	0,27
3-Terpinolenone	26.24	1340,7	1331,4	0,12	0,06
Eugenol	27.48	1357,8	1359,7	0,27	0,33
α -Copaene	27.78	1376,2	1366,6	1,28	1,47

Methyleugenol	29.04	1401,8	1395,4	0,16	–
cis-Caryophyllene	29.64	1406,5	1409,8	3,23	4,84
β -Humulene	30,09	1442,5	1442,6	0,4	–
γ -Muurolene	32.13	1476,2	1470,5	1,09	0,13
α -Muurolene	32.93	1498,3	1490	0,35	0,69
β -Himachalene	33.38	1501	1501	0,12	0,21
β -Bisabolene	33.61	1508,4	1506,6	0,77	0,03
γ -Cadinene	33.73	1513,1	1509,5	1,11	1,87
cis-Calamenene	33.86	1522,9	1512,7	0,73	0,67
δ -Cadinene	34.28	1523,2	1522,8	0,11	0,11
α -Calacorene	34.62	1540,9	1531,1	0,36	0,36
Caryophyllenyl alcohol	35.94	1568,6	1563,12	0,06	0,1

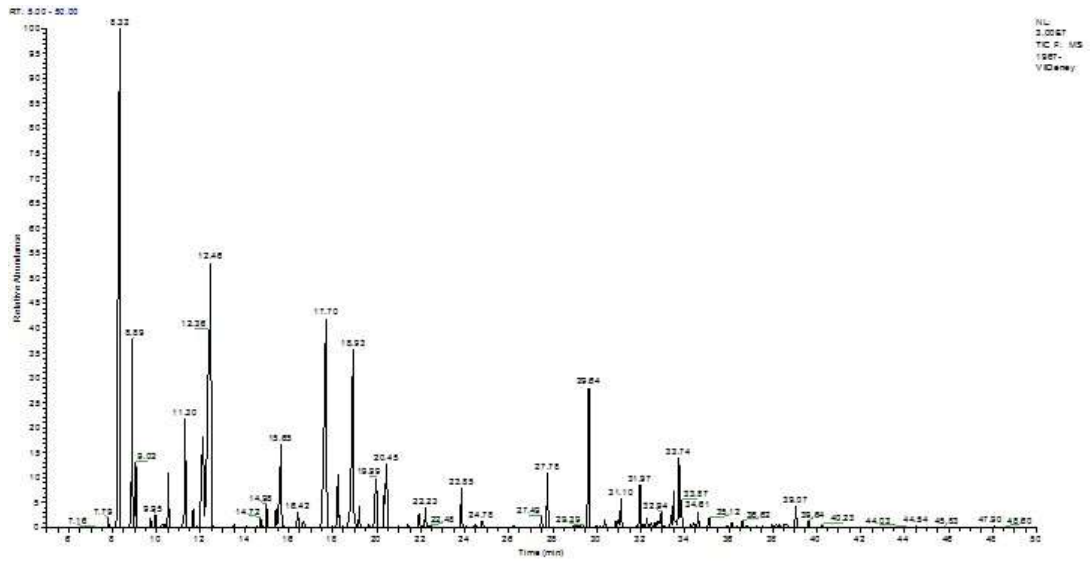


Şekil 4. 1: Çanakkale ve Manisa biberiyelerinin kompozisyon dağılımı, beyaz sütun, Çanakkale, desenli sütun Manisa

Yapılan analizin pik görüntüsü Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4. 2: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Çanakkale biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ)



Şekil 4. 3: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Manisa biberiyesinden Elde Edilen Uçucu Yağ)

Elde edilen sonuçlara göre, Çanakkale biberiyesinde ağırlıklı olarak 1,8-Cineol (%24.27), α -Thujene (%21.51), Camphor (%11.38) ve Borneol (%9.84) bakımından zengin olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak %2 ila %4 arasında değişen kompozisyonlara sahip komponentler de şu şekildedir; Camphene (%4.57), p-Cymene (%3.84), cis-Caryophyllene (%3.23), α -Phellandrene (%3.15), Linalool (%2.95), Verbenone (%2.62) ve α -Terpineol (%2.06).

Manisa biberiyesinde ise komponent dağılımı Çanakkale biberiyesine benzemekle birlikte kompozisyonların ağırlıklı olarak α -Thujene (%19.90), 1,8-Cineol (%13.79), Camphor (%12.19) ve Borneol (%8.52) bakımından zengin olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak %2 ila %4 arasında değişen kompozisyonlara sahip komponentler de şu şekildedir; cis-Caryophyllene (%4.84), Camphene (%4.21), p-Cymene (%4.04), Linalool (%3.37), α -Phellandrene (%2.81). Diğer komponentlere ait kompozisyon dağılımı da Tablo 4.7'de gösterilmiştir.

4.5. ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU VERİLERİ

4.5.1. VKH Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı

Tablo 4. 8: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (VKH Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
Metanol	–	18,53	14,71	24,25	33,88	–	–	–	–
Tricyclene	0,12	14,44	0,00	0,00	14,44	4,09	14,71	24,25	19,44
α -Thujene	6,12	15,56	0,00	0,00	15,56	2,97	14,71	24,25	18,32
Camphene	1,93	15,92	0,00	0,00	15,92	2,60	14,71	24,25	17,96
β -Myrcene	0,09	17,75	0,00	0,00	17,75	0,78	14,71	24,25	16,13
p-Cymene	10,04	18,29	0,77	0,00	18,30	0,24	13,94	24,25	15,58
Linalool	1,32	17,09	3,04	11,03	20,56	1,44	11,67	13,23	13,32
trans-Pinocarveol	6,12	15,35	3,44	11,73	19,63	3,18	11,26	12,52	14,25
Borneol	4,68	17,65	5,27	6,29	19,47	0,88	9,44	17,97	14,41

Estragole	49,81	18,42	2,87	4,56	19,19	0,11	11,83	19,70	14,69
D-Verbenone	4,47	15,51	5,48	3,77	16,88	3,02	9,23	20,48	17,00
trans-Methyl cinnamate	2,09	18,06	5,98	5,85	19,90	0,47	8,72	18,41	13,98
Methyl eugenol	2,21	16,49	3,43	6,03	17,89	2,04	11,28	18,22	15,99

Tablo 4. 9: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (VKH Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Heptan	–	18,12	0,00	0,00	18,12	–	–	–	–
α -Thujene	13,27	15,56	15,56	15,56	15,56	2,56	15,56	15,56	2,56
Camphene	4,68	15,92	0,00	0,00	15,92	2,20	0,00	0,00	2,20
α -Phellandrene	1,66	16,16	0,00	0,00	16,16	1,96	0,00	0,00	1,96
α -Terpinene	1,96	16,57	0,00	0,00	16,57	1,55	0,00	0,00	1,55
p-Cymene	19,46	18,29	0,77	0,00	18,30	0,16	0,77	0,00	0,18
Linalool	2,11	17,09	3,04	11,03	20,56	1,04	3,04	11,03	2,44
trans-Pinocarveol	14,48	15,35	3,44	11,73	19,63	2,77	3,44	11,73	1,51
Borneol	12,97	17,65	5,27	6,29	19,47	0,47	5,27	6,29	1,34
α -Terpineol	1,81	16,28	3,18	11,28	20,06	1,84	3,18	11,28	1,94
D-Verbenone	12,22	15,51	5,48	3,77	16,88	2,61	5,48	3,77	1,24
d-Carvone	1,21	16,30	5,34	3,72	17,56	1,82	5,34	3,72	0,57
γ -Muurolene	1,51	17,11	0,00	0,00	17,11	1,01	0,00	0,00	1,01
(E)-Nerolidol	0,45	17,01	2,11	9,18	19,44	1,11	2,11	9,18	1,32
Cadalene	1,36	15,74	0,00	0,00	15,74	2,38	0,00	0,00	2,38

Tablo 4. 10: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (VKH Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Hekzan	–	18,23	0,00	0,00	18,23	–	–	–	–
α -Thujene	13,46	15,56	0,00	0,00	15,56	2,67	0,00	0,00	2,67
Camphene	4,84	15,92	0,00	0,00	15,92	2,31	0,00	0,00	2,31
α -Phellandrene	1,06	16,16	0,00	0,00	16,16	2,07	0,00	0,00	2,07
α -Terpinene	0,90	16,57	0,00	0,00	16,57	1,66	0,00	0,00	1,66
p-Cymene	21,18	18,29	0,77	0,00	18,30	0,05	0,77	0,00	0,07
Linalool	1,92	17,09	3,04	11,03	20,56	1,15	3,04	11,03	2,33
trans-Pinocarveol	12,77	15,35	3,44	11,73	19,63	2,88	3,44	11,73	1,40
Borneol	11,92	17,65	5,27	6,29	19,47	0,58	5,27	6,29	1,23
α -Terpineol	1,92	16,28	3,18	11,28	20,06	1,95	3,18	11,28	1,83
D-Verbenone	11,66	15,51	5,48	3,77	16,88	2,72	5,48	3,77	1,36

d-Carvone	1,06	16,30	5,34	3,72	17,56	1,93	5,34	3,72	0,68
α -Farnesene	0,32	17,24	0,00	0,00	17,24	1,00	0,00	0,00	1,00

Tablo 4. 11: VKH Metoduna ait fonksiyonel grup parametre değerleri

Grup	Fdi	Fpi	Ehi	Vi
CH3	420	0	0	21,55
CH2	270	0	0	15,55
CH	80	0	0	9,56
>C<	-70	0	0	3,56
=CH2	400	0	0	19,17
=CH—	200	0	0	13,18
=C<	70	0	0	7,18
—C ₆ H ₅	1430	110	0	74,52
—C ₆ H ₄ —	1270	110	0	68,52
-OH	210	500	20000	12,45
—O—	100	400	3000	6,45
—C=O	290	770	2000	17,3

Metanol ile ekstrakte edilen Çanakkale biberiyesinde Estragole komponenti % 49.81 değeri ile en yüksek kompozisyona sahiptir. “Benzer benzeri azer” prensibine göre, Metanolün znrlk parametre komponentlerinin ve Estragolnkine yakın olması beklenmektedir. Tablodaki znrlk parametreleri farkları incelendiğinde dispers komponente sahip çözünürlük parametresi farkının en düşük değeri Estragolde ıkınış olup bu da dispers çözünürlük parametresinin metanolün dispers parametresine yakın olduğu dolayısıyla elde edilen kompozisyon değeri ile uyumlu çıktığı görülmektedir. Ancak polar ve hidrojen bağı komponentlerine ait çözünürlük parametre değerlerinin metanolünkine yakın olmadığı tespit edilmiştir.

n-Heptan ile ekstrakte edilen biberiye ekstraktını incelersek, bu ekstrakt, %19.46 değeri ile p-Cymene bakımından en yüksek kompozisyona sahiptir. n-Heptan ile arasındaki çözünürlük parametreleri farkına baktığımızda da, en düşük fark değerleri ile dispers, H-bağı ve toplam çözünürlük parametreleri bakımından uyumlu olduğu grlmştir. Burada da yüksek kompozisyona sahip p-Cymene komponentinin çözünürlük parametrelerinin n-Heptana en yakın olduğu grlmştir. İkinci en düşük çözünürlük parametresi farkı, yine yüksek

kompozisyon değerine sahip olan Borneolün (%12.97) dispers çözünürlük komponentine ait değerdedir. Bu değer de yine kompozisyonun yüksekliği ile uyumludur.

n-Hekzan ile yapılan ekstraksiyonda da en yüksek kompozisyon %18.29 ile yine p-Cymene komponentinde görülmüştür. Bu komponent ile hekzanın çözünürlük parametreleri farkı da en düşük çıkarak kompozisyon ile uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır.

n-Hekzan ile n-Heptanın p-Cymene kompozisyonlarını ve çözünürlük farklarını kıyasladığımızda şöyle bir sonuç çıkmaktadır; n-Hekzan ekstraktının p-Cymene kompozisyonu %21.18 değeri, n-Heptan ekstraktının p-Cymene kompozisyonuna (%19.46) kıyasla daha yüksektir. Buna bağlı olarak da, n-Hekzan ekstraktında p-Cymene komponentinin dispers çözünürlük parametresi farkı ($\Delta\delta_d$), n-Heptan ekstraktındaki değerden (0.16), 0.05 değeri ile daha küçük olup bu da çözünürlük parametresi değeri çözücünününe yakın olan komponentin, çözücü tarafından daha çok tercih edildiğinin bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir.

4.5.2. HOY Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı

Tablo 4. 12: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (HOY Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
Metanol	–	14,86	16,02	29,77	36,93	–	–	–	–
Tricyclene	0,12	16,82	0,00	6,75	18,13	1,97	16,02	23,02	18,80
α -Thujene	6,12	16,91	3,79	6,42	18,48	2,05	12,23	23,35	18,45
Camphene	1,93	16,86	3,91	5,97	18,31	2,00	12,11	23,80	18,62
β -Myrcene	0,09	16,33	6,48	4,63	18,17	1,47	9,54	25,14	18,76
p-Cymene	10,04	17,06	6,86	5,26	19,12	2,20	9,16	24,51	17,80
Linalool	1,32	14,41	8,81	11,88	20,65	0,45	7,21	17,89	16,28
trans-Pinocarveol	6,12	14,93	8,80	12,72	21,50	0,08	7,22	17,05	15,43
Borneol	4,68	14,56	8,00	13,28	21,27	0,30	8,02	16,48	15,66
Estragole	49,81	16,37	9,30	8,07	20,49	1,51	6,72	21,69	16,44
D-Verbenone	4,47	16,94	4,02	6,63	18,63	2,08	12,00	23,14	18,30
trans-Methyl cinnamate	2,09	15,43	12,07	10,62	22,28	0,57	3,95	19,14	14,64
Methyl eugenol	2,21	15,71	9,61	9,62	20,77	0,85	6,42	20,15	16,15
Palmitic acid	1,13	15,74	4,78	8,49	18,51	0,88	11,24	21,27	18,42

Tablo 4. 13: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (HOY Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Heptan	–	16,45	0,00	8,34	18,44	–	–	–	–
α -Thujene	13,27	16,91	3,79	6,42	18,48	0,46	3,79	1,92	0,04
Camphene	4,68	16,86	3,91	5,97	18,31	0,41	3,91	2,37	0,14
α -Phellandrene	1,66	16,44	5,12	7,24	18,68	0,01	5,12	1,09	0,24
α -Terpinene	1,96	16,98	5,32	6,07	18,80	0,53	5,32	2,26	0,36
p-Cymene	19,46	17,06	6,86	5,26	19,12	0,60	6,86	3,07	0,68
Linalool	2,11	14,41	8,81	11,88	20,65	2,04	8,81	3,54	2,20
trans-Pinocarveol	14,48	14,93	8,80	12,72	21,50	1,52	8,80	4,38	3,05
Borneol	12,97	14,56	8,00	13,28	21,27	1,90	8,00	4,95	2,82
α -Terpineol	1,81	14,90	8,36	12,54	21,20	1,55	8,36	4,21	2,75
D-Verbenone	12,22	16,94	4,02	6,63	18,63	0,49	4,02	1,71	0,19
d-Carvone	1,21	13,74	10,49	13,01	21,64	2,71	10,49	4,68	3,20
γ -Muurolene	1,51	16,13	3,82	6,31	17,73	0,33	3,82	2,02	0,71
(E)-Nerolidol	0,45	14,83	7,98	10,07	19,62	1,63	7,98	1,74	1,18
Cadalene	1,36	17,06	7,57	5,24	19,39	0,61	7,57	3,10	0,94

Tablo 4. 14: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (HOY Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Hekzan	–	16,41	0,00	8,78	18,61	–	–	–	–
α -Thujene	13,46	16,91	3,79	6,42	18,48	0,50	3,79	2,36	0,13
Camphene	4,84	16,86	3,91	5,97	18,31	0,45	3,91	2,82	0,31
α -Phellandrene	1,06	16,44	5,12	7,24	18,68	0,03	5,12	1,54	0,07
α -Terpinene	0,90	16,98	5,32	6,07	18,80	0,57	5,32	2,71	0,19
p-Cymene	21,18	17,06	6,86	5,26	19,12	0,65	6,86	3,52	0,51
Linalool	1,92	14,41	8,81	11,88	20,65	2,00	8,81	3,10	2,03
trans-Pinocarveol	12,77	14,93	8,80	12,72	21,50	1,48	8,80	3,93	2,89
Borneol	11,92	14,56	8,00	13,28	21,27	1,85	8,00	4,50	2,65
α -Terpineol	1,92	14,90	8,36	12,54	21,20	1,51	8,36	3,76	2,58
D-Verbenone	11,66	16,94	4,02	6,63	18,63	0,53	4,02	2,16	0,02
d-Carvone	1,06	13,74	10,49	13,01	21,64	2,67	10,49	4,23	3,03
α -Farnesene	0,32	16,28	6,05	4,71	18,00	0,13	6,05	4,07	0,62

Tablo 4. 15: Hoy Metoduna ait fonksiyonel grup parametre değerleri

Grup	F_{ti}	F_{pi}	V_i	ΔT_i^*
CH3	303,5	0	21,55	0,023

CH ₂	269	0	15,55	0,02
CH	176	0	9,56	0,012
>C<	65,5	0	3,56	0
=CH ₂	259	67	19,17	0,018
=CH—	249	59,5	13,18	0,018
=C<	173	63	7,18	0
CH _{ar}	241	62,5	13,42	0,011
C _{ar}	201	65	7,42	0,011
>C=O	538	525	17,3	0,04
—COOH	565	415	26,1	0,039
-OH	675	675	12,45	0,082
-O-	235	216	6,45	0,021

Hoy Metodu ile hesaplanan çözünürlük parametresi değerleri komponentlerin kompozisyonları ile karşılaştırıldığında ise VHK metoduna göre farklı bir sonuç çıkmaktadır. Şöyle ki; metanol ekstraktında Estragole komponenti %49.81 değeri ile en yüksek kompozisyon değerine sahip iken, çözünürlük parametresi farkları en düşük çıkması beklenirken böyle bir sonuç çıkmamıştır. Ancak çözünürlük parametresi değerlerinin yakınlığı bakımından Estragolün dispers komponent değeri metanolünkine 1.51 değeri ile diğer çözünürlük parametre komponentlerine kıyasla daha yakın çıkmıştır. Çözünürlük parametresi farklarından en düşük değerler, dispers komponent açısından 0.08 değeri ile trans-Pinocarveol komponentinde görülmüş olup bu komponentin kompozisyon değeri de % 6.12 ile göreceli yüksek değerdedir. Buna ilave olarak bu değeri, 0.30 ve 0.45 ile Borneol ve Linalool izlemektedir. Bu üç komponent kıyaslandığında alkol fonksiyonel grubu bakımında üçü de ortak olup üçünün de $\Delta\delta_d$ değerleri en düşüktür. Fonksiyonel grup bakımından çözünürlük parametresi ile uyumluluk içinde olsa da komponentlerin kompozisyonları ile uyumluluk gözlenememiştir. $\Delta\delta_p$ ve $\Delta\delta_h$ değerleri ise daha yüksek olmakla birlikte diğer komponentlere kıyasla bu üç bileşen bakımından göreceli düşük kalmaktadır.

Hem n-Hekzanda hem de n-Heptanda $\Delta\delta_d$ değeri α -Phellandrene bakımından sırasıyla, 0.03 ve 0.01 değerleri ile en düşüktür. Buna karşın bu komponentin kompozisyon değeri en yüksek olmayıp fark değeri ile uyumlu değildir. En yüksek kompozisyona sahip olan p-Cymene komponentine ait $\Delta\delta_d$ değeri ise 0.60 çıkmış olup bu değerde düşük bir değer olup kompozisyonla göreceli uyumludur. n-Hekzan ve n-Heptanın polar etkileşimi zayıf olduğundan $\Delta\delta_p$ değeri de olmayacaktır.

4.5.3. Beerbower Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı

Tablo 4. 16: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parameter değerleri (Beerbower Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
Metanol	–	16,69	8,21	21,15	28,16	–	–	–	–
Tricyclene	0,12	20,19	0,00	0,00	20,19	3,50	8,21	21,15	7,97
α -Thujene	6,12	18,14	1,65	3,55	18,51	1,45	6,55	17,60	9,65
Camphene	1,93	18,36	1,74	3,59	18,75	1,67	6,46	17,56	9,41
β -Myrcene	0,09	15,32	2,24	5,12	16,19	1,37	5,97	16,03	11,97
p-Cymene	10,04	13,28	0,00	0,00	13,28	3,41	0,00	0,00	14,88
Linalool	1,32	16,47	4,45	11,38	20,44	0,21	3,76	9,77	7,72
trans-Pinocarveol	6,12	20,31	5,46	13,80	25,13	3,62	2,74	7,34	3,03
Borneol	4,68	17,25	4,60	11,85	21,42	0,56	3,61	9,30	6,74
Estragole	49,81	–	–	–	18,52	–	–	–	9,64
D-Verbenone	4,47	19,63	5,96	4,99	21,39	2,94	2,25	16,16	6,77
trans-Methyl cinnamate	2,09	–	–	–	20,90	–	–	–	7,26
Methyl eugenol	2,21	–	–	–	18,82	–	–	–	9,34
Palmitic acid	1,13	–	–	–	18,79	–	–	–	9,37

Tablo 4. 17: n-Heptan ekstraktındaki componentlerin çözünürlük parameter değerleri (Beerbower Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Heptan	–	15,20	0,00	0,00	15,20	–	–	–	–
α -Thujene	13,27	18,14	1,65	3,55	18,51	2,94	1,65	3,55	3,30
Camphene	4,68	18,36	1,74	3,59	18,75	3,15	1,74	3,59	3,55
α -Phellandrene	1,66	16,40	1,79	4,49	16,98	1,20	1,79	4,49	1,78
α -Terpinene	1,96	16,75	2,10	4,52	17,39	1,55	2,10	4,52	2,18
p-Cymene	19,46	13,28	0,00	0,00	13,28	1,92	0,00	0,00	1,92
Linalool	2,11	16,47	4,45	11,38	20,44	1,27	4,45	11,38	5,24
trans-Pinocarveol	14,48	20,31	5,46	13,80	25,13	5,10	5,46	13,80	9,92
Borneol	12,97	17,25	4,60	11,85	21,42	2,04	4,60	11,85	6,22
α -Terpineol	1,81	18,14	4,71	11,96	22,20	2,94	4,71	11,96	6,99
D-Verbenone	12,22	19,63	5,96	4,99	21,39	4,43	5,96	4,99	6,19
d-Carvone	1,21	16,86	5,19	6,04	18,56	1,65	5,19	6,04	3,36
γ -Muurolene	1,51	16,15	1,41	3,24	16,49	0,95	1,41	3,24	1,29
(E)-Nerolidol	0,45	16,67	3,90	9,85	19,67	1,46	3,90	9,85	4,47
Cadalene	1,36	–	–	–	22,80	–	–	–	7,60

Tablo 4. 18: n-Hekzan ekstraktındaki componentlerin çözünürlük parameter değerleri (Beerbower Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t	$\Delta\delta_d$	$\Delta\delta_p$	$\Delta\delta_h$	$\Delta\delta_t$
n-Hekzan	–	14,90	0,00	0,00	14,90	–	–	–	–
α -Thujene	13,46	18,14	1,65	3,55	18,51	3,24	1,65	3,55	3,61
Camphene	4,84	18,36	1,74	3,59	18,75	3,46	1,74	3,59	3,85
α -Phellandrene	1,06	16,40	1,79	4,49	16,98	1,51	1,79	4,49	2,09
α -Terpinene	0,90	16,75	2,10	4,52	17,39	1,85	2,10	4,52	2,49
p-Cymene	21,18	13,28	0,00	0,00	13,28	1,62	0,00	0,00	1,62
Linalool	1,92	16,47	4,45	11,38	20,44	1,58	4,45	11,38	5,54
trans-Pinocarveol	12,77	20,31	5,46	13,80	25,13	5,41	5,46	13,80	10,23
Borneol	11,92	17,25	4,60	11,85	21,42	2,35	4,60	11,85	6,53
α -Terpineol	1,92	18,14	4,71	11,96	22,20	3,24	4,71	11,96	7,30
D-Verbenone	11,66	19,63	5,96	4,99	21,39	4,73	5,96	4,99	6,50
d-Carvone	1,06	16,86	5,19	6,04	18,56	1,96	5,19	6,04	3,67
α -Farnesene	0,32	15,79	2,16	4,93	16,56	0,89	2,16	4,93	1,67

Tablo 4. 19: Beerbower Metoduna ait fonksiyonel grup parametreleri

Grup	ΔV	$\Delta V\delta_d^2$	$\Delta V\delta_p^2$	$\Delta V\delta_h^2$	$\Delta V\delta_t^2$

CH3	33,5	1125	0	0	1125
CH2	16,1	1180	0	0	1180
CH	-1	820	0	0	820
>C<	-19,2	350	0	0	350
=CH2	28,5	850	25	180	1030
=CH—	13,5	875	18	180	1030
=C<	-5,5	800	60	180	1030
=CH—(Ar)	13,5	—	—	—	1030
=C<(Ar)	-5,5	—	—	—	1030
>C=O(aliphatic)	10,8	694,43	1000	800	4150
—OH	10	1770	700	4650	7120
-O-	3,8	0	500	450	800
>C=O(cyclo)	10,8	2350	1000	800	4150

Beerbower modeli verileri karşılaştırıldığında, metanol için en yüksek kompozisyona sahip Estragolün dispers, polar ve H-bağı parametre değerleri, grup katkı terim değerlerinde eksiklik olduğundan hesaplanamamıştır. Sadece toplam çözünürlük parametre değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre, en düşük $\Delta\delta_t$ değeri trans-Pinocarveol için 3.03 olarak bulunmuştur.

Hekzan ve Heptanda en yüksek kompozisyona sahip p-Cymene için $\Delta\delta_d$ değerleri sırasıyla, 1.62 ve 1.92 bulunmuştur. Bu değerler göreceli düşük olsa da daha düşük $\Delta\delta_d$ değerleri sırasıyla α -Fanesende 0.89 olarak, γ -Murolende de 0.95 olarak hesaplanmıştır.

4.5.4. T.A. Albahri Metoduna Göre Çözünürlük Parametresi Hesabı

Tablo 4. 20: Metanol ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parametre değerleri (T.A. Albahri Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_t	$\Delta\delta_t$
Metanol	—	21,90	—
Tricyclene	0,12	14,90	7,00

α -Thujene	6,12	16,10	5,80
Camphene	1,93	15,80	6,10
β -Myrcene	0,09	14,20	7,70
p-Cymene	10,04	17,50	4,40
Linalool	1,32	19,62	2,28
trans-Pinocarveol	6,12	21,40	0,50
Borneol	4,68	20,80	1,10
Estragole	49,81	18,80	3,10
D-Verbenone	4,47	18,70	3,20
trans-Methyl cinnamate	2,09	21,20	0,70
Methyl eugenol	2,21	20,60	1,30
Palmitic acid	1,13	20,70	20,70

Tablo 4. 21: n-Heptan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parametre değerleri (T.A. Albahri Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_t	$\Delta\delta_t$
n-Heptan	–	15,90	–
α -Thujene	0,12	16,10	0,20
Camphene	6,12	15,80	0,10
α -Phellandrene	1,93	16,30	0,40
α -Terpinene	0,09	17,00	1,10
p-Cymene	10,04	17,50	1,60
Linalool	1,32	19,62	3,72
trans-Pinocarveol	6,12	21,40	5,50
Borneol	4,68	20,80	4,90
α -Terpineol	49,81	17,00	1,10
D-Verbenone	4,47	18,70	2,80
d-Carvone	2,09	18,80	2,90
γ -Muurolene	2,21	16,70	0,80
(E)-Nerolidol	1,13	19,00	3,10
Cadalene	1,36	19,30	3,40

Tablo 4. 22: n-Hekzan ekstraktındaki komponentlerin çözünürlük parametre değerleri (T.A. Albahri Metodu)

Komponent	% Kompozisyon	δ_t	$\Delta\delta_t$
n-Hekzan	–	15,92	–
α -Thujene	13,46	16,10	0,18
Camphene	4,84	15,80	0,12

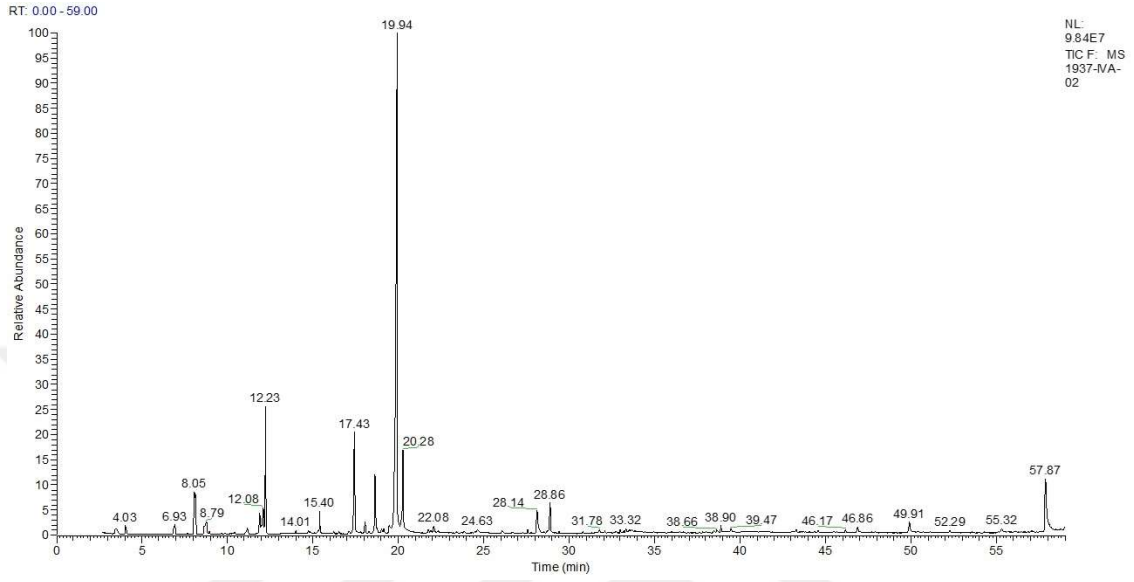
α -Phellandrene	1,06	16,30	0,38
α -Terpinene	0,90	17,00	1,08
p-Cymene	21,18	17,50	1,58
Linalool	1,92	19,62	3,70
trans-Pinocarveol	12,77	21,40	5,48
Borneol	11,92	20,80	4,88
α -Terpineol	1,92	17,00	1,08
D-Verbenone	11,66	18,70	2,78
d-Carvone	1,06		15,92
α -Farnesene	0,32	13,7	2,22

Tablo 4. 23: T.A. Albahri Metoduna ait fonksiyonel grup parametreleri

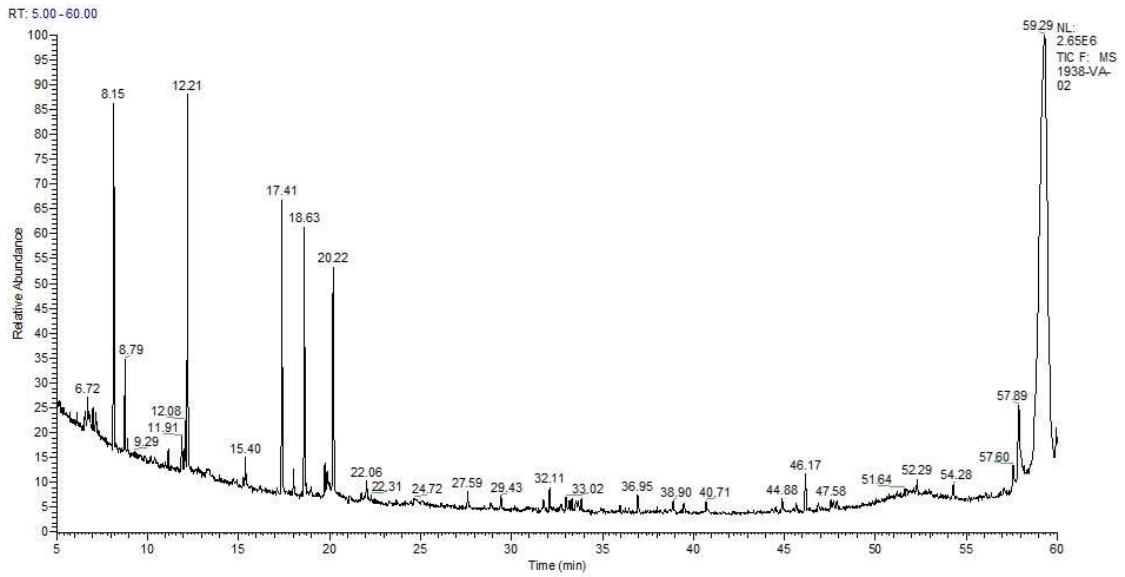
Grup	δ_i
CH3	-0,2597
CH2	-0,0117
CH	-0,1409
>C<	-0,6368
=CH2	-0,5739
=CH—	-0,2266
=C<	-0,0821
CH2 (ring)	0,0867
>CH-(ring)	-0,0478
>C< (ring)	-0,3929
=CH (ring)	0,1409
=C< (ring)	0,6671
—OH	5,6872
—O—(non-ring)	1,4962
—O—(ring)	2,0791
=O	-2,8418
>C=O(ketone)	2,5901
—COOH	4,619

SGC-MLR modelinde ise metanol ekstraktında en düşük $\Delta\delta_t$ değeri 0.50 olarak trans-Pinocarveolde hesaplanmıştır. Bu bileşenin kompozisyonu ise % 6.12 olarak bulunmuş bu nedenle kompozisyonla uyumlu çıkmamıştır.

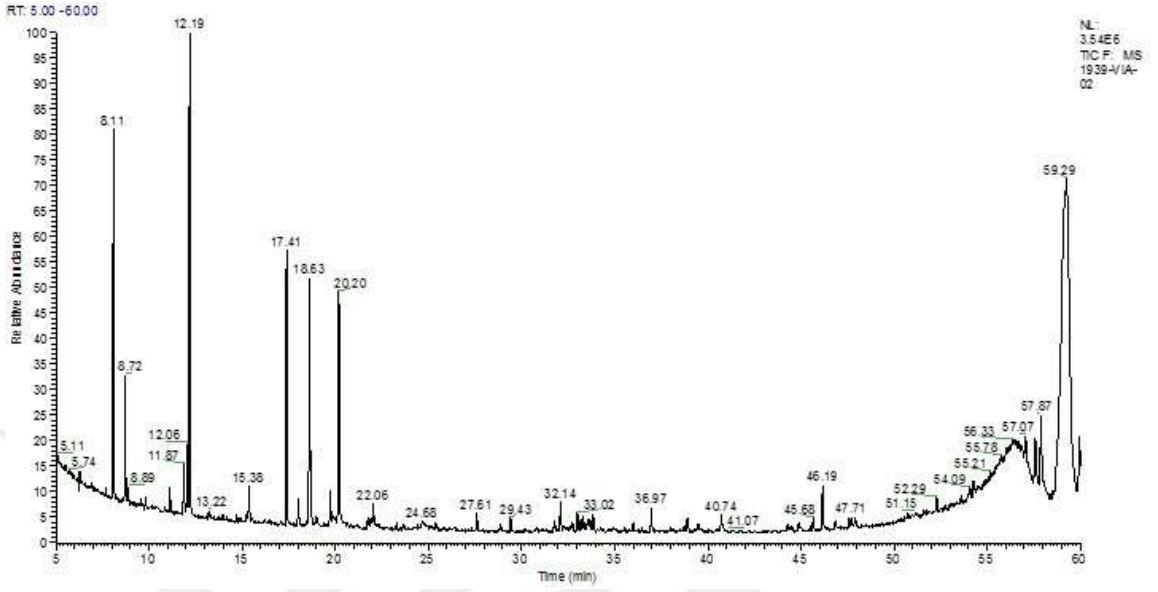
Elde edilen sonuçlarda en uyumlu sonuç VKH metodu ile hesaplanan değerlerde bulunmuştur.



Şekil 4. 4: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (Metanol ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon)



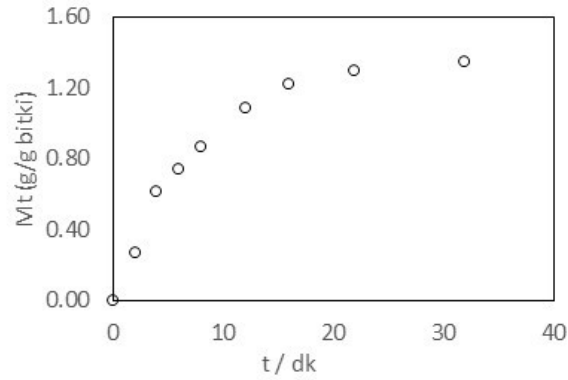
Şekil 4. 5: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (n-Heptan ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon)



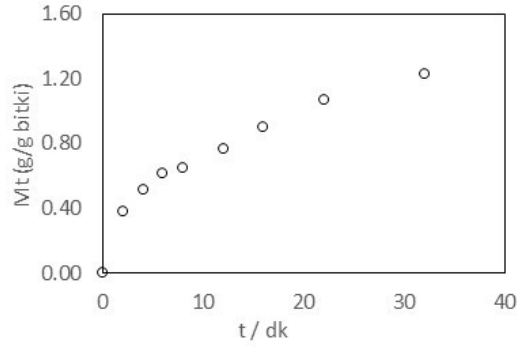
Şekil 4. 6: GC-MS Analizi Pik Görüntüsü (n-Hekzan ve Çanakkale biberiyesi ile yapılan ekstraksiyon)

4.6. ŞİŞME KİNETİĞİ VERİLERİ

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 'den görüldüğü gibi, Çanakkale biberiyesi zamana bağlı olarak birinci dereceden bir artış sergilerken, Manisa biberiyesi zamana bağlı olarak lineer bir artış göstermektedir.



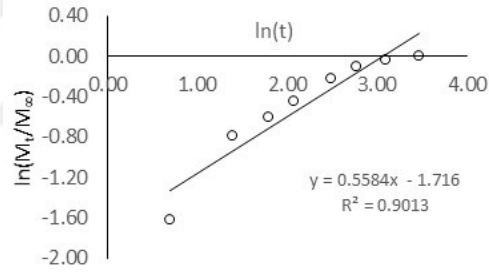
Şekil 4. 7: Çanakkale biberiyesi şişme deneyleri grafiği



Şekil 4. 8: Manisa biberyesi şişme deneyleri grafiği

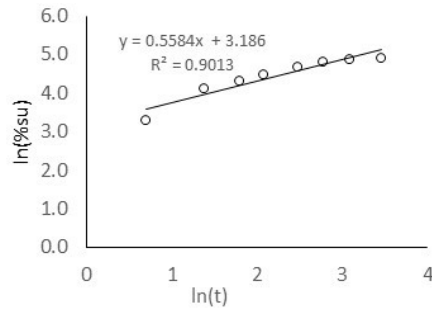
4.6.1. Çanakkale biberyesinin şişme mekanizmasına ait parametre değerleri

1) Kuvvet denklemi



Şekil 4. 9: Çanakkale biberyesinin Kuvvet denklemine ait grafik

2) Vergnaud denklemi



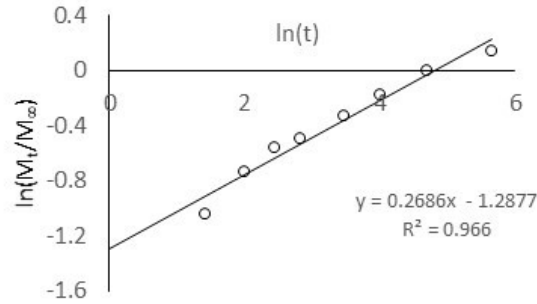
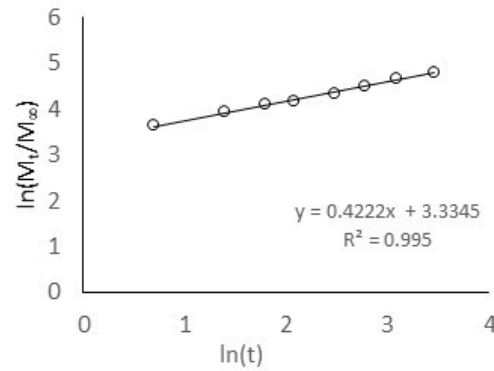
Şekil 4. 10: Çanakkale biberyesinin Vergnaud denklemine ait grafik

Tablo 4. 24: (Çanakkale) Kuvvet denklemi ve Vergnaud denklemine göre n ve k değerleri

	n	k
Kuvvet denklemi	0,56	0,18
Vergnaud denklemi	0,56	24,19

Hem difüzyon hem de otların şişme hızlarının hesaba katıldığı kompleks davranış sergilemektedir.(Non-Fickian davranış). n değeri, $0.5 < n < 1.0$ arasında ise, non-Fickian davranış sergilemektedir. Burada da n değeri 0.5'ten büyük çıktığından kompleks davranışla karşılaşırız.

4.6.2. Manisa biberiyesinin şişme mekanizmasına ait parametre değerleri

**Şekil 4. 11:** Manisa biberiyesinin Kuvvet denklemine ait grafik**Şekil 4. 12:** Manisa biberiyesinin Vergaud denklemine ait grafik

Tablo 4. 25: (Manisa) Kuvvet denklemi ve Vergaud denklemine göre n ve k değerleri

	n	k
Kuvvet denklemi	0,27	0,28
Vergaud denklemi	0,422	28,06

Fickian davranışına uygun bir davranış seğılemektedir. Yani otların şişmesi difüzyon kontrollü ilerlemektedir. Çünkü n değeri 0.45 değerine çok yakındır.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Çanakkale ve Manisa yöresinde yetişen *Rosmarium Officinalis* türüne ait biberiyelerin su-buhar destilasyonu ve mikrodalga ekstraksiyonu ile verim optimizasyonu incelenmiştir. Ayrıca, biberiyelerin şişme kinetiği davranışı ve metanol, hekzan ve heptan ile ekstraksiyonu ile elde edilen komponentlerin çözünürlük parametresi ile ilişkisi araştırılmıştır.

Elde edilen verim sonuçlarına göre, her iki yörede yetişen biberiyenin uçucu yağ verimi düşük çıkmıştır. Ancak, Manisa Bölgesinde yetişen biberiyenin verimi, Çanakkale Bölgesindeki göre göreceli daha yüksek çıkmıştır. Her iki biberiyenin 2 L ve 0.5 L'lik balonlarda yapılan buhar destilasyonunda 0.5 L'lik hacim değeri verimin göreceli artmasını sağlamıştır. Kullanılan boyutlardan en iyi sonuç ise 650 mic boyuta kadar öğütülmüş biberiyelerden alınmıştır. Verimi arttırmak için biberiyeler rashig halkaları ile karıştırılmış, en iyi sonuç her bir boyut için 150g dolgu maddesi kullanarak elde edilmiştir. Dolgu miktarının artırılması ile verimin düştüğü gözlenmiştir. Yapılan deneylerde en iyi sonuç, 650 mic boyuta sahip Manisa biberiyesinin 0.5 L hacimde su-buhar destilasyonuna tabi tutulması sonucunda ulaşılmış olup 0.3348 g/100 g biberiye verim değeri elde edilmiştir.

Ev tipi mikrodalga aparatı ile yapılan mikrodalga ekstraksiyonu deneylerinde, hem kuru halde hem de %50 oranında ıslatılıp kullanılan biberiyelerden verim alınamamıştır.

Elde edilen analiz sonuçlarına göre, Çanakkale biberiyesinde ağırlıklı olarak 1,8-Cineol (%24.27), α -Thujene (%21.51), Camphor (%11.38) ve Borneol (%9.84) bakımından zengin olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak %2 ila %4 arasında değişen kompozisyonlara sahip komponentler de şu şekildedir; Camphene (%4.57), p-Cymene (%3.84), cis-Caryophyllene (%3.23), α -Phellandrene (%3.15), Linalool (%2.95), Verbenone (%2.62) ve α -Terpineol (%2.06). Manisa biberiyesinde ise komponent dağılımı Çanakkale biberiyesine benzemekle birlikte kompozisyonların ağırlıklı olarak α -Thujene (%19.90), 1,8-Cineol (%13.79), Camphor (%12.19) ve Borneol (%8.52) bakımından zengin olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak %2 ila %4 arasında değişen kompozisyonlara sahip komponentler de şu şekildedir; cis-Caryophyllene (%4.84), Camphene (%4.21), p-Cymene (%4.04), Linalool (%3.37), α -Phellandrene (%2.81).

Su-buhar destilasyonunda, biberiyenin buhar akışı esnasında buhara difüzlendiği ve kullanılan bitki materyalinin nasıl bir davranış sergilediği hakkında ön bilgiye sahip olabilmek için su içinde bırakılan biberiyelerin şişme kinetiği sonucunda şu sonuçlara varılmıştır; Çanakkale biberiyesinin suyun içinde şişme davranışı hem difüzyon hem de otların şişme hızlarının hesaba katıldığı kompleks davranış sergilemektedir (Non-Fickian davranış). n değerinin 0.56 çıkması, non-Fickian davranış sergilediğini göstermektedir. Manisa biberiyesinden alınan sonuçlara göre ise, Vergnaud denkleminde hesaplanan n değeri 0.42 bulunmuş olup 0.5 değerine yakın bulunduğundan Fickian davranışına yakın bir davranış sergilediği söylenebilir. Çanakkale biberiyesinin şişme mekanizması şişme kontrollü ilerlerken Manisa biberiyesinin şişme mekanizması da diğerinin tersi olarak difüzyon kontrollü ilerlemektedir. Bu mekanizmanın sıcaklığa ve doğrudan buhar ortamındaki diğer akışkan mekaniği etkenlerin hesaba katılarak bitki materyallerinin buhar ortamına difüzyonunun da araştırılması gerekir.

Son olarak da çalışmalarda çözünürlük parametresi hesabı yapılmıştır. Benzer benzeri çözer prensibine göre kullanılan bir çözücünün bitki materyalinde hangi komponenti daha çok çekeceğini teorik olarak çözünürlük parametrelerine bakarak tahmin edilip edilemeyeceği ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. 4 ayrı grup katkı modeli ile yapılan hesaplarda Van Krevelen-Hofter metodu ile uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır. Buna göre, metanol ekstraktında %49.81 ile en yüksek kompozisyona sahip Estragol komponentinin çözünürlük parametresi değerinin metanolünkine en yakın olması beklenmektedir. Çözünürlük parametreleri farkına bakıldığında dispers katkı terimine bağlı olan $\Delta\delta_d$ değeri 0.11 olarak hesaplanmış olup bu değer diğer komponentlere kıyasla en düşük değerdir. Buradan da kompozisyon ile uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır.

n -Heptan ile ekstrakte edilen biberiye ekstraktını incelersek, bu ekstrakt, %19.46 değeri ile p -Cymene bakımından en yüksek kompozisyona sahiptir. n -Heptan ile arasındaki çözünürlük parametreleri farkına baktığımızda da, en düşük fark değerleri ile dispers, H-bağı ve toplam çözünürlük parametreleri bakımından uyumlu olduğu görülmüştür. Burada da yüksek kompozisyona sahip p -Cymene komponentinin çözünürlük parametrelerinin n -Heptana en yakın olduğu görülmüştür. İkinci en düşük çözünürlük parametresi farkı, yine yüksek kompozisyona sahip olan Borneolün (%12.97) dispers çözünürlük komponentine ait değerdedir. Bu değer de yine kompozisyonun yüksekliği ile uyumludur.

n-Hekzan ile yapılan ekstraksiyonda da en yüksek kompozisyon %18.29 ile yine p-Cymene komponentinde görülmüştür. Bu komponent ile hekzanın çözünürlük parametreleri farkı da en düşük çıkarak kompozisyon ile uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır.

Elde edilen sonuçlardan, bir çözücünün hangi komponenti daha çok tercih edeceği çözünürlük parametreleri değerleri hesaplanarak tahmin edilebileceği sonucu ortaya çıkar.



KAYNAKLAR

- [1] Bayaz, M. 2014. Esansiyel yağlar: Antimikrobiyal, antioksidan ve antimutajenik aktiviteleri. *Academic Food Journal*, 12, 45-53.
- [2] Erkan, N., Ayranci, G., & Ayranci, E. (2008). Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry*, 110(1), 76-82.
- [3] Полуденный Л. В., Сотник В.Ф., Хлапцев Е.Е. Эфиромасличные и лекарственные растения. М.: «Колос»,1979, 623 с
- [4] Эфирномасличные культуры (Под ред. Смолякова А. М.и Ксендза А. Г.). М.: «Колос», 1976, 521 с.
- [5] Baytop T. ve Başer K.H.C., On Essential Oils and Aromatic Waters Used as Medicine in İstanbul Between 17 th. and 19 th. Centuries-Başer, K.H.C., (ed.): Flavours Fragrances and Essential Oils-Proceedings of the 13 th. İnternational Congres of Flavours, Fragrances and Essential Oils, (15-19 October 1995) İstanbul.
- [6] Ceylan A., Tıbbi Bitkiler 2 (Uçucu Yağ İçerenler), Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarla Bitkileri Bölümü, 1987, 481:188, İzmir.
- [7] Kubeczka K.H., Vorkommen und Analytik Atherischeröle, Georg, Thieme Verlag, Stutgrat, 1979.
- [8] Şarer E., Uçucu Yağların Biyolojik Etkileri ve Tedavide Kullanımları, 9. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler Kitapçığı, Eskişehir 1991.
- [9] Inoue, M., Hayashi, S., Craker, L. E. 2019. Role of medicinal and aromatic plants: past, present, and future. In: *Pharmacognosy- Medicinal Plants*. Perveen, S. (ed), Intech Open, 1-13, London
- [10] Ceylan A, 1987. Tıbbi bitkiler II. Ege Üniversitesi Yayın No:481.

- [11] Baytop T, 1984. Türkiye’de bitkilerle tedavi. İstanbul Üniversitesi Yayın No:3255, Ecz. Fak. Yayın No:40, İstanbul.
- [12] Begum A, Sandhya S, Syed Shaff ath A, Vinod KR, Swapna R, Banji D, 2013. An in-depth review on the medicinal flora *Rosmarinus officinalis* L. (Lamiaceae). *Acta Sci.Pol. Technol. Aliment.*, 12 (1): 61-74
- [13] Gülbaba, A. G., Özkurt, N., Kürkçüoğlu, M., Başer K.H.C., 2002, Mersin ve Adana yöresindeki doğal biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) popülasyonlarının tespiti ve uçucu yağ verim ve bileşimlerinin belirlenmesi, Orman Bakanlığı Yayın No:193, Doğu Akdeniz Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayın No:25.
- [14] Anonim, 2014c, <http://www.sifali.org/biberiye-bitkisi-ve-biberiye-yagi-faydalari.html>. [Ziyaret tarihi: 20.05.2022]
- [15] Kuz, V. Ö., 2012, Drog yaprak verimi ve uçucu yağ oranına sahip biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) Hatlarının geliştirilmesi, (Tübitak-TOVAG) Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü.
- [16] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rosemary> [Ziyaret tarihi: 25.04.2022]
- [17] https://az.wikipedia.org/wiki/D%C9%99rman_rozmarini [Ziyaret tarihi: 20.08.2022]
- [18] Başkaya, Ş., Ayanoğlu, F. ve Bahadırılı, N.P., 2016. Biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) bitkisinin uçucu yağ oranı, uçucu yağ bileşenleri ve antioksidan içeriğinde morfojenetik ve ontogenetik varyabilite. *Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* 21(1):12–20.
- [19] Baydar, H., 2016. Tıbbi ve aromatik bitkiler bilimi ve teknolojisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayın No:51.
- [20] Bozin, B., Mimica–Dukic, N., Samojlik, I. and Jovin, E., 2007. Antimicrobial and antioxidant properties pf rosemary and sage (*Rosmarinus officinalis* L. and *Salvia officinalis* L.) Lamiace essential oils. *J. Agric. Food Chem.* 55:7879–7885.

- [21] Uysal, F., Atmaca, S. ve Kolak, B., 2010. Çit bitkisi olarak kullanılan biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) çeliklerinin köklenme kalitesi üzerine farklı köklendirme ortamları ve NAA dozlarının etkileri. Süs Bitkileri Kongresi, 20–22 Ekim 2010. Erdemli/Mersin.
- [22] Arslanoğlu, F. ve Ö. Albayrak, 2011. Farklı IBA dozlarının biberiye (*Rosmarinus officinalis* L.) ve lavanta (*Lavandula angustifolia spica*) gövde çeliklerinin köklenmesi üzerine etkileri. 9. Tarla Bitkileri Kongresi, 12–15 Eylül 2011 Bursa, (2):1390–1393.
- [23] Noguera, J.M.F. and Romano, A., 2002. Essential oils from micro propagated plants of *Lavandula viridis*. *Phytochem Anal.* 13:4–7.
- [24] Zuzarte, M.R., Dinis, A.M., Ligia, C.C., Salguero, R. and Canhoto, J.M., 2010. Trichomes, essential oils and in vitro propagation of *Lavandula pedunculata* Lamiaceae. *Industrial Crops and Products* 32(3):580–587.
- [25] Hartmann, H.T., Kester, D.E., Davies, J.R. and Geneve, R.L., 2002. Hartmann and Kester's plant propagation. Principles and practices, 7. Ed. Prentice Hall, Upper Saddle. NJ.
- [26] Hartmann, H.T., Kester, D.E., Davies, F.T. and Geneve, R.L., 1997. Plant propagation. Principles and Practices. 6. Ed. p.770, Prentice Hall, Inc., New Jersey.
- [27] Schaberg, P.G., Snyder, M.C., Shane, J.B. and Donnelly, J.R., 2000. Seasonal Patterns of Carbohydrate Reserves in Red Spruce Seedlings. *Tree Physiol.* 20:549–555.
- [28] Ahmed, M., Laghari, M.H., Ahmed, I. and Khokhar, K.M., 2002. Seasonal variation in rooting of leafy olive cuttings. *Asian Journal of Plant Sciences* 1(3):228–229.
- [29] <https://www.gardeningknowhow.com/edible/herbs/rosemary/rosemary-plant-varieties.htm#:~:text=There%20are%20basically%20two%20types,sold%20under%20several%20different%20names.> [Ziyaret tarihi: 02.08.2022]
- [30] <https://www.sunset.com/garden/flowers-plants/right-rosemary-for-you> [Ziyaret tarihi: 02.08.2022]
- [31] KIRPIK, M., BÜYÜK, G., GNAN, M., ÇELİK, A., 2017. The heavy metal content of some herbal plants on the roadside of Adana-Gaziantep highway. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 34(1), 129- 136

- [32] Mc INTYRE , M., MICHAEL, P., DUFF, G., STEVENS, L., 1984. The Complete New Herbal. (Ed:R.Mabey). Penguin Books, London.
- [33] Seçkin, T.2014. İşlevsel Bitki Kimyası,Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.438.(836)
- [34] Sasikumar, B. 2004. Rosemary, In: K.V. Peter, Editor, Hand Book of Herbs and Spices Volume: 2, Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England. 243–255.
- [35] Göktürk R.S., Kaynakci Elinç Z., "Seydikemer İlçesi Doğal Bitkileri ve Günlük Yaşamda Kullanımları.", Antik Çağlardan Günümüze Seydikemer İlçesi Yenilebilir Bitkileri ve Mutfak Kültürü, Korkut T., Ed., Sarıyıldız Sistem Ofset Basım Yayım. ANTALYA..27-105, 2017
- [36] Kırıcı, S., 2015. Türkiye’de tıbbi ve aromatik bitkilerin genel durumu. TÜRKTOB, 4(15): 4-6
- [37] <http://www.50mucizebitki.com/biberiye.html> [Ziyaret tarihi: 02.08.2022]
- [38] Ceylan, A. (1983). Tıbbi Bitkiler-II. Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını No:481, Bornova-İzmir.
- [39] CEYLAN, A., 1997, Tıbbi Bitkiler (Uçucu Yağ Bitkileri) Cilt II, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını No:481, İzmir
- [40] SCOTT, R. P. W., 2005, Essential Oils, Elsevier Ltd. Great Sanders House, Sedlescombe, UK 2th edition, 554-561.
- [41] DEMİRÇAKMAK, B., 1994. Cedrus Libani Uçucu Yağının Bilesimi, Yüksek Lisans Tezi,Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskisehir, Türkiye.
- [42] TANKER, M., TANKER, N., 1976. Farmakognozi Cilt II, Reman Matbaası, İstanbul.
- [43] EGGERSDORFER, M., 2005, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, Terpenes, Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a26_205.
- [44] Başer, K, H, C. (1999). Industiral Utilization of Medicinal and Aromatic Plants. Acta Hortic. 177-192.

<https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1999.503.26>

- [45] Reichling, J., Schnitzler, P., Suschke, U. ve Saller, R. (2009). Essential Oils of Aromatic Plants with Antibacterial, Antifungal, Antiviral, and Cytotoxic Properties – an Overview. *Forsch Komplementmed.* 79-90.
- [46] Guillen, M.D. ve Cabo, N (1996). Characterization of the Essential Oils of some Cultivated Aromatic Plants of Industrial Interest. *Journal Science Food Agriculture.* 70 (4), 359- 363.
- [47] Bayrak, A. (2006). Gıda Aromaları, Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No: 32, Ankara.
- [48] Toroğlu, S. ve Çenet, M., (2006). Tedavi amaçlı kullanılan bazı bitkilerin kullanım alanları ve antimikrobiyal aktivitelerinin belirlenmesi için kullanılan metotlar. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9(2), 12-19.
- [49] Sarker, S. D., Latif, Z. ve Gray, A. I. (2006). *Natural Products Isolation*, 2nd Edition, HUMANA Press Inc., New Jersey, 27 – 46 ve 47 –76.
- [50] Sosa RA, Palou E, Munguía MTJ, Malo AL. 2012. Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films, *Int J Food Microbiol* 153(1-2): 66-72.
- [51] Cellat K. 2011. Bazı Endemik Bitkilerin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Ekstrakte Edilmesi ve içeriklerinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi 73
- [52] Florido PM, Andrade IMG, Capellini MC, Carvalho FH, Aracava KK, Koshima CC, Rodrigues CEC, Gonçaves CB. 2014. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFACVISCO parameters, *J. Chem Thermo*, 72:152-160
- [53] Sefidkon, F., Abbasi, K., Ahmedi, S., Jamzad, Z., (2007). The effect distillation methods and stage of plant growth on the essential oil content and composition of rechingeri jamzad, *Food Chemistry*, 100, 1054-1058.
- [54] ASBAHANI, A. E., ve ark., 2015, Essential Oils: From extraction to Encapsulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 220-243

- [55] SCOTT, R. P. W., 2005, Essential Oils, Elsevier Ltd. Great Sanders House, Sedlescombe, UK 2th edition, 554-561.
- [56] Tanker, M., Şarer, E. ve Tanker, N. (1976). *Salvia Triloba L. f. Bitkisinin Uçucu Yağı Üzerinde Gaz Kromatografisiyle Araştırmalar*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Mecmuası.
- [57] Ünlü, N. ve Hışıl, Y. (1997). Kapiler Gaz Kromatografisi ile Birleştirilmiş Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu (SFE/GC) ve Bu Sistemin Aroma Malzemelerinin Analizinde Kullanımı, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri:B, Gıda Mühendisliği, 15(1-2), 203 – 217
- [58] Lawrence, B.M. (1995). The Isolation of Aromatic Materials from Natural Plant Products In: A Manual on the Essential Oils and Aroma Chemicals Industries, K. Tuley de Silva (Eds.), UNIDO, Vienna.
- [59] Öztekin, S., Soysal, Y. (2015). Tıbbi ve Aromatik Bitkilerde Ekstaksiyon Yöntemleri. Tarımsal Mekanizasyon 18. Ulusal Kongresi, 731-745.
- [60] Başer, K.H.C. (1992). Turkish Rose Oil. *Perfum. Flav.* Vol: 17, (3), pp 45-52.
- [61] LINSKENS, H. F., JACKSON, J.F, 1997b *Modern Methods of Plant Analysis*, Vol. 12: Essential Oils and waxes, Springer, Germany.
- [62] AZIZ, Z. A. A. ve ark., 2018, Essential Oils: Extraction Techniques, Pharmaceutical And Therapeutic Potential – A Review, *Current Drug Metabolism*.
- [63] Öztekin, S., Soysal, Y. (2015). Tıbbi ve Aromatik Bitkilerde Ekstaksiyon Yöntemleri. Tarımsal Mekanizasyon 18. Ulusal Kongresi, 731-745.
- [64] Kılıç, A. (2008). Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 10 (13), 37-45
- [65] B. Haydar. *Laboratuvar Tekniği*, Çağlayan Kitabevi, Çağaloğlu Çatalçeşme Sokak, İstanbul, 1974.

- [66] POLAT, Ö. VE ÖTLES, S., 1997, Esansiyel Yağların Ekstraksiyon Yöntemleri, Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri:B, Gıda Mühendisliği, 15(1-2), 155 – 161.
- [67] MOYLER, D. A., 1993 Extraction Of Essential Oils With Carbon Dioxide. Flavour and Fragrance J.Vol.8, 235- 247.
- [68] Sasidharan, S., Latha, L.Y., Ping, K.Y. ve Lachumy, S.J. (2012). Screening methods in the study of fungicidal property of medicinal plants”, Fungicides for Plant and Animal Diseases 5, 107-118.
- [69] Wang, L. and Weller, C.L. (2006). Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, Trends in Food Science (17), 300-312.
- [70] Şahin, E. (2006). Bitkisel kaynaklı antimikrobiyallerin gıda kaynaklı bazı patojen mikroorganizmalar üzerinde etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, s. 4-5.
- [71] Sethi, S., Dutta, A., Gupta, B.L. ve Gupta, S. (2013). Antimicrobial activity of spices against isolated food borne pathogens”, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences 5, 260-262.
- [72] Linskens, H. F., Jackson, J.F, 1997b Modern Methods of Plant Analysis, Vol. 12: Essential Oils and waxes, Springer, Germany.
- [73] MUKHOPADHYAY, M., 2000, Natural Extracts Using Supercritical Carbon Dioxide, CRC Press LLC, Florida, 131 – 141.
- [74] Sozio, H. (1956). Essential Oils. Products of Enflaurage. Perfum. Essential Oil Rec., Vol: 47, pp. 160-162.
- [75] Chen, S-C. ve Spiro, M. (1995). Kinetics of Microwave Extraction of Rosemary Leaves in Hexane, Ethanol, and a Hexane+Ethanol Mixture. Flav. Fragr. J., Vol: 10, pp. 101-112.
- [76] Naves, Y.R. ve Mazuyer, G. (1947). Natural Perfume Materials. Reinhold Publ. Corp., Newyork.

- [77] Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N. ve Omar, A.K.M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials, *Journal of Food Engineering* 117, 426-436.
- [78] CASTRO, M. D., 2009, Soxhlet extraction: Past and Present Panacea, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2383–2389.
- [79] Perry R.H., Green D., (1985). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., Mc Graw Hill., New York.
- [80] Diagne, R.G., Foster, G.D., Khan, S.U.: Comparison of Soxhlet and microwave-assisted extractions for the determination of fenitrothion residues in beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3204 (2002).
- [81] De Castro, M.D.L., Garcia-Ayuso, L.E. (1998). Soxhlet extraction of solid materials: an outdated technique with a promising innovative future. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2).
- [82] Büyüktünel E., 2012, "Gelişmiş ekstraksiyon teknikleri", Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, Cilt 32, Sayı 2, 209-242
- [83] Yaman T., Kuleaşan Ş., 2016, "Uçucu yağ elde etmede gelişmiş ekstraksiyon yöntemleri", Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Özel sayı 1: 78-83
- [84] ASBAHANI, A. E., ve ark., 2015, Essential Oils: From extraction to Encapsulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 220-243.
- [85] MANOUCHEHR, R. ve ark., 2018, Extraction of Essential Oils from Damask Rose Using Green and Conventional Techniques: Microwave and Ohmic Assisted Hydrodistillation Versus Hydrodistillation, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 76-81.
- [86] Lopez-Avila, V. (1999). Sample preparation for environmental analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 29(3), 195.
- [87] Blanco, E.V., Mahia, P.L., Lorenzo, S.M., Rodriguez, D.P., Fernandez, E.F. (2000). Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments:

- comparison with the Soxhlet extraction method. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366(3), 283.
- [88] Kürkçüoğlu, M., 1995. The Production and Properties of Turkish Rose Oil, Rose Concrete and Absolute. PhD Dissertation. Anadolu University, Eskisehir, Turkey.
- [89] Gupta A, Naraniwal M, Kothari V. Modern extraction methods for preparation of bioactive plant extracts. *International journal of applied and natural sciences*. 2012; 1(1): 8-26.
- [90] Hoşgün, E.Z., Bozan, B., (2013). Üzüm Çekirdeği Yağının Basınçlı Çözücü ekstraksiyonu ve Ekstraksiyon Parametrelerinin Cevap Yüzey Yöntemi ile Optimizasyonu. 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi.
- [91] KAUFMANN, B., CHRISTEN, P. 2002. Recent extraction techniques for natural products: microwaveassisted extraction and pressurised solvent extraction. *phytochemical analysis* 13: 105–113
- [92] YAMANI, Y., KHAJEH, M., GHASEMI, E., MIRZA, M., JAVIDNIA, K., 2007 Comparison Of Essential Oil
- [93] PORTA, G.D., PORCEDDA, S., MARONGIU, B., REVERCHON, E., 1999 Isolation of Eucalyptus oil by Supercritical fluid extraction *Flavour and Fragrance J.* 14, 214-218.
- [94] MOYLER, D. A., 1993 Extraction Of Essential Oils With Carbon Dioxide. *Flavour and Fragrance J.* Vol.8, 235- 247.
- [95] CONGIU, R., FALCONIERI, D., MARONGIU, B., PIRAS, A. AND PORCEDDA, S. 2002. Extraction and Isolation of Pistacia lentiscus L. Essential Oil Be Supercritical CO₂. *Flavour and Fragrance J*, 17, 239-244.
- [96] POURMORTAZAVI, S.M., BAGHAEI, P., MİRHOSEİNİ, M.A., 2004 Extraction Of Volatile Compounds From Juniperus communis L. Leaves With Supercritical Fluid Carbon Dioxide: Comparison With
- [97] Kayan, B., (2009). Taxus Baccata L.'nin farklı ekstraksiyon yöntemleri ile ekstraksiyonu ve ekstraksiyon verimlerinin karşılaştırılması, Doktora Tezi, Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü, Mersin.

- [98] Iso, S., Uno, S., Meguro, Y., Sasaki, T., Yoshida, S.,(2000), 'Pressure dependence of extraction behavior of plutonium(IV) and Uranium(VI) from nitric acid solution to supercritical carbon dioxide containing tributylphosphate', Nuclear Energy,.
- [99] Krukoniš V. (1998). In European Pharmaceutical Contractor (EPC), May, London. pp 2-10.
- [100] Kagliwal, L.D. ve diğ., 2011, Separation of Bioactives from Seabuckthorn Seeds by Supercritical Carbon Dioxide Extraction Methodology Through Solubility Parameter Approach, Separation and Purification Technology 80 (2011) 533-540, Hindistan.
- [101] Fedors, R.F., 1974, A Method for Estimating both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids, Polymer Engineering and Science, volume:14, issue:2, pages 147-154.
- [102] Krevelen, D.W.V., 1972, Properties of Polymer-Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, 1st ed., Arnhem, Netherlands.
- [103] Barton, A.F.M., 1991, Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press.
- [104] Çaykara, T., Özyürek, C., Kantoğlu, Ö., Güven, O.: Influence of gel composition on the solubility parameter of poly(2- hydroxyethyl methacrylate-itaconic acid) hydrogels. J. Polym. Sci. Part. B. Polym. Phys. 40, 1995–2003 (2002)
- [105] Adamska, K., Voelkel, A.: Hansen solubility parameters for polyethylene glycols by inverse gas chromatography. J. Chromatogr. A 1132, 260–267 (2006).
- [106] Ravindra, R., Krovvidi, K. R., Khan, A. A.: Solubility parameter of chitin and chitosan. Carbohyd. Polym. 36, 121–127. (1998).
- [107] Özdemir, C., Güner, A.: Solubility profiles of poly(ethylene glycol)/solvent systems, I: Qualitative comparison of solubility parameter approaches. Eur. Polymer. J. 43, 3068–3093.

- [108] Özdemir, C. ve Güner, A., 2007, Solubility Profiles of Poly(ethylene glycol)/solvent Systems, I: Qualitative Comparison of Solubility Parameter Approaches, European Polymer Journal 43(2007) 3068-3090, Department of Chemistry, Division of Polymer Chemistry, Faculty of Science, Hacettepe University, Beytepe, Ankara.
- [109] Albahri, T.A.: Accurate prediction of the solubility parameter of pure compounds from their molecular structures. Fluid Phase Equilib 379,96–103 (2014)
- [110] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/702> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [111] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/887> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [112] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8900> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [113] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8058> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [114] <https://en.wikipedia.org/wiki/Octane> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [115] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/356#section=InChI> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [116] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7344> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [117] https://en.wikipedia.org/wiki/Ethyl_lactate [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [118] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [119] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8078> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [120] https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene_glycol [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [121] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/174> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [122] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7820> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [123] <https://www.wikidata.org/wiki/Q27271375> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [124] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14242> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [125] <https://www.wikidata.org/wiki/Q11074436> [Ziyaret tarihi: 02.11.2022]
- [126] https://www.farmshow.com/a_article.php?aid=27299 [Ziyaret tarihi: 13.12.2022]
- [127] Kılıç A., 2008, “Uçucu Yağ Elde Etme Yöntemleri”, Bartın Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:10 Sayı:13

- [128] Santana-Méridas, O., Polissiou, M., Izquierdo-Melero, M. E., Astraka, K., Tarantilis, P. A., Herraiz-Peñalver, D., ve Sánchez-Vioque, R. (2014). Polyphenol composition, antioxidant and bioplaguicide activities of the solid residue from hydrodistillation of *Rosmarinus officinalis* L. *Industrial Crops and Products*, 59, 125-134.
- [129] Hussain, A. I., Anwar, F., Chatha, S. A. S., Jabbar, A., Mahboob, S., ve Nigam, P. S. (2010). *Rosmarinus officinalis* essential oil: antiproliferative, antioxidant and antibacterial activities. *Brazilian Journal of Microbiology*, 41 (4), 1070-1078.
- [130] Alanazi, A. M. (2016). The cytotoxicity effect of rosemary and myrrh extracts on cancer cell lines (Doctoral dissertation, Tennessee State University)
- [131] Habtemariam, S. (2016). The therapeutic potential of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) diterpenes for Alzheimer's disease. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, 1-15.
- [132] Cui, L., Kim, M. O., Seo, J. H., Kim, I. S., Kim, N. Y., Lee, S. H., ... ve Lee, H. S. (2012). Abietane diterpenoids of *Rosmarinus officinalis* and their diacylglycerol acyltransferase-inhibitory activity. *Food Chemistry*, 132 (4), 1775-1780.
- [133] Harach, T., Aprikian, O., Monnard, I., Moulin, J., Membrez, M., Béolor, J. C., ... ve Darimont, C. (2010). Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) leaf extract limits weight gain and liver steatosis in mice fed a high-fat diet. *Planta Medica*, 76 (06), 566-571.
- [134] Ferlemi, A. V., Katsikoudi, A., Kontogianni, V. G., Kellici, T. F., Iatrou, G., Lamari, F. N., ... ve Margarity, M. (2015). Rosemary tea consumption results to anxiolytic-and anti-depressant-like behavior of adult male mice and inhibits all cerebral area and liver cholinesterase activity; phytochemical investigation and in silico studies. *Chemico-Biological Interactions*, 237, 47-57.
- [135] McCaffrey, R., Thomas, D. J., ve Kinzelman, A. O. (2009). The effects of lavender and rosemary essential oils on test-taking anxiety among graduate nursing students. *Holistic Nursing Practice*, 23 (2), 88-93.

- [136] Lemos, M. F., Lemos, M. F., Pacheco, H. P., Endringer, D. C., ve Scherer, R. (2015). Seasonality modifies rosemary's composition and biological activity. *Industrial Crops and Products*, 70, 41-47.
- [137] Endo, E. H., Costa, G. M., Nakamura, T. U., Nakamura, C. V., ve Dias Filho, B. P. (2015). Antidermatophytic activity of hydroalcoholic extracts from *Rosmarinus officinalis* and *Tetradenia riparia*. *Journal de Mycologie Medicale*, 25 (4), 274-279.
- [138] Akbari, J., Saeedi, M., Farzin, D., Morteza-Semnani, K., ve Esmaili, Z. (2015). Transdermal absorption enhancing effect of the essential oil of *Rosmarinus officinalis* on percutaneous absorption of Na diclofenac from topical gel. *Pharmaceutical Biology*, 53 (10), 1442-1447.
- [139] Bracco, U., Lölliger, J., ve Viret, J. L. (1981). Production and use of natural antioxidants. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 58 (6), 686-690.
- [140] Cuvelier, M. E., Richard, H., ve Berset, C. (1996). Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (5), 645-652.
- [141] Abe, F., Yamauchi, T., Nagao, T., Kinjo, J., Okabe, H., Higo, H., ve Akahane, H. (2002). Ursolic acid as a trypanocidal constituent in rosemary. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, 25 (11), 1485-1487.
- [142] Cuvelier, M. E., Richard, H., ve Berset, C. (1996). Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 73 (5), 645-652.
- [143] Munné-Bosch, S., Schwarz, K., ve Alegre, L. (1999). Response of abietane diterpenes to stress in *Rosmarinus officinalis* L.: new insights into the function of diterpenes in plants. *Free Radical Research*, 31 (sup1), 107-112.
- [144] Torre, J., Lorenzo, M. P., Martinez-Alcazar, M. P., ve Barbas, C. (2001). Simple high-performance liquid chromatography method for α -tocopherol measurement in *Rosmarinus officinalis* leaves: New data on α -tocopherol content. *Journal of Chromatography A*, 919 (2), 305-311.

- [145] Celiktas, O. Y., Kocabas, E. H., Bedir, E., Sukan, F. V., Ozek, T., ve Baser, K. H. C. (2007). Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. *Food Chemistry*, 100 (2), 553-559.
- [146] Kabouche, Z., Boutaghane, N., Laggoune, S., Kabouche, A., Ait-Kaki, Z., ve Benlabeled, K. (2005). Comparative antibacterial activity of five Lamiaceae essential oils from Algeria. *International Journal of Aromatherapy*, 15 (3), 129-133.
- [147] Panizzi, L., Flamini, G., Cioni, P. L., ve Morelli, I. (1993). Composition and antimicrobial properties of essential oils of four Mediterranean Lamiaceae. *Journal of Ethnopharmacology*, 39 (3), 167-170.
- [148] Begum, A., Sandhya, S., Syed Shaffath, A., Vinod, K. R., Swapna, R., & Banji, D. (2013). An in-depth review on the medicinal flora *Rosmarinus officinalis* (Lamiaceae). *Acta Sci Pol Technol Aliment*, 12(1), 61-73.
- [149] Genena, A. K., Hense, H., Smânia Junior, A., & Souza, S. M. D. (2008). Rosemary (*Rosmarinus officinalis*): a study of the composition, antioxidant and antimicrobial activities of extracts obtained with supercritical carbon dioxide. *Food Science and Technology (Campinas)*, 28(2), 463-469.
- [150] Mangena, T., & Muyima, N. Y. O. (1999). Comparative evaluation of the antimicrobial activities of essential oils of *Artemisia afra*, *Pteronia incana* and *Rosmarinus officinalis* on selected bacteria and yeast strains. *Letters in applied microbiology*, 28(4), 291-296.
- [151] Celiktas, O. Y., Kocabas, E. H., Bedir, E., Sukan, F. V., Ozek, T., & Baser, K. H. C. (2007). Antimicrobial activities of methanol extracts and essential oils of *Rosmarinus officinalis*, depending on location and seasonal variations. *Food Chemistry*, 100(2), 553-559.
- [152] Erkan, N., Ayranci, G., & Ayranci, E. (2008). Antioxidant activities of rosemary (*Rosmarinus Officinalis* L.) extract, blackseed (*Nigella sativa* L.) essential oil, carnosic acid, rosmarinic acid and sesamol. *Food Chemistry*, 110(1), 76-82.

- [153] Minaiyan, M.; Ghannadi, A.R.; Afsharipour, M.; Mahzouni, P. Effects of extract and essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. on TNBS-induced colitis in rats. *Res. Pharm. Sci.* 2011, 6, 13–21.



EKLER |

