



**DÖRDÜNCÜ ULUSAL
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ
UKMK-IV**

Bildiri Kitabı

1. CİLT (Sözel Bildiriler)

Editörler

İsmail Boz, Metin Hasdemir ve M. Ali Gürkaynak

4-7 Eylül 2000, İstanbul Üniversitesi, Avcılar-İSTANBUL

1. Cilt ISBN No: 975-404-614-X

2. Cilt ISBN No: 975-404-615-8

Takım ISBN No: 975-404-613-1

GÜLYAĞI ÜRETİMİNDE ÇEŞİTLİ BİLEŞENLERİN AKIMLARA DAĞILIMI

N. Örs, İ.E. Kalafatoğlu, Ö.T. Savaşçı

TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, P.K. 21, Gebze, Kocaeli

ÖZET

Türk gülyağında değişik oranlarda bulunan 68 uçucu bileşik tanımlanmıştır. Esas bileşenler monoterpen alkol olan sitronellol, jeraniol, nerol ve linalol, seskiterpen olan farnesol ve aromatik alkol olan feniletıl alkoldür. Ayrıca % 5'e kadar etanol yanında az miktarda bulunan ancak gülün kendine has kokusuna önemli katkıda bulunan β -damascenone, β -damascone, β -ionone, p-ment-1-en-9-ol, nerol oksit, rose furan ve rose oksit gibi bileşikler de bulunmaktadır.

Gülyağı genellikle su ve buhar ile damıtma yolu ile elde edilmektedir. Bu çalışmada, gülyağı üretiminde kalitenin iyileştirilmesi, ürün veriminin artırılması ve atıkların değerlendirilebilmesi için öncelikle çeşitli gülyağı bileşenlerinin proseste hangi akımlara ne oranda dağıldığı belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Gülyağı, gülyağı bileşenleri, gülyağı üretimi.

GİRİŞ

Gül kokusu, parfümeride en iyi tanınan, en eski kokulardan biridir. Gül bitkisi çiçeğinden elde edilen gülyağı ise karakteristik kokuya sahip bir uçucu bileşikler karışımıdır. Gül bir süs bitkisi olarak kuzey yarımkürenin, iklimi çok sert bölgeleri hariç, her yerinde görülür. 5000'den fazla gül çeşidi olmasına rağmen çoğunlukla *Rosa damascena* Miller, *Rosa alba* L. ve *Rosa centifolia* L. koku üretimi için yetiştirilir.

Günümüzde, gül endüstrisi Türkiye ve Bulgaristan başta olmak üzere Rusya, İran, Fas, Hindistan ve Fransa'da gelişmiştir. Gülyağı, Bulgaristan, Türkiye ve Hindistan'da *Rosa damascena*'dan genellikle damıtma yolu ile, Fransa ve Fas'ta *R. centifolia*'dan ekstraksiyonla, Rusya ve Mısır'da ise *R. gallica*'dan üretilmektedir.

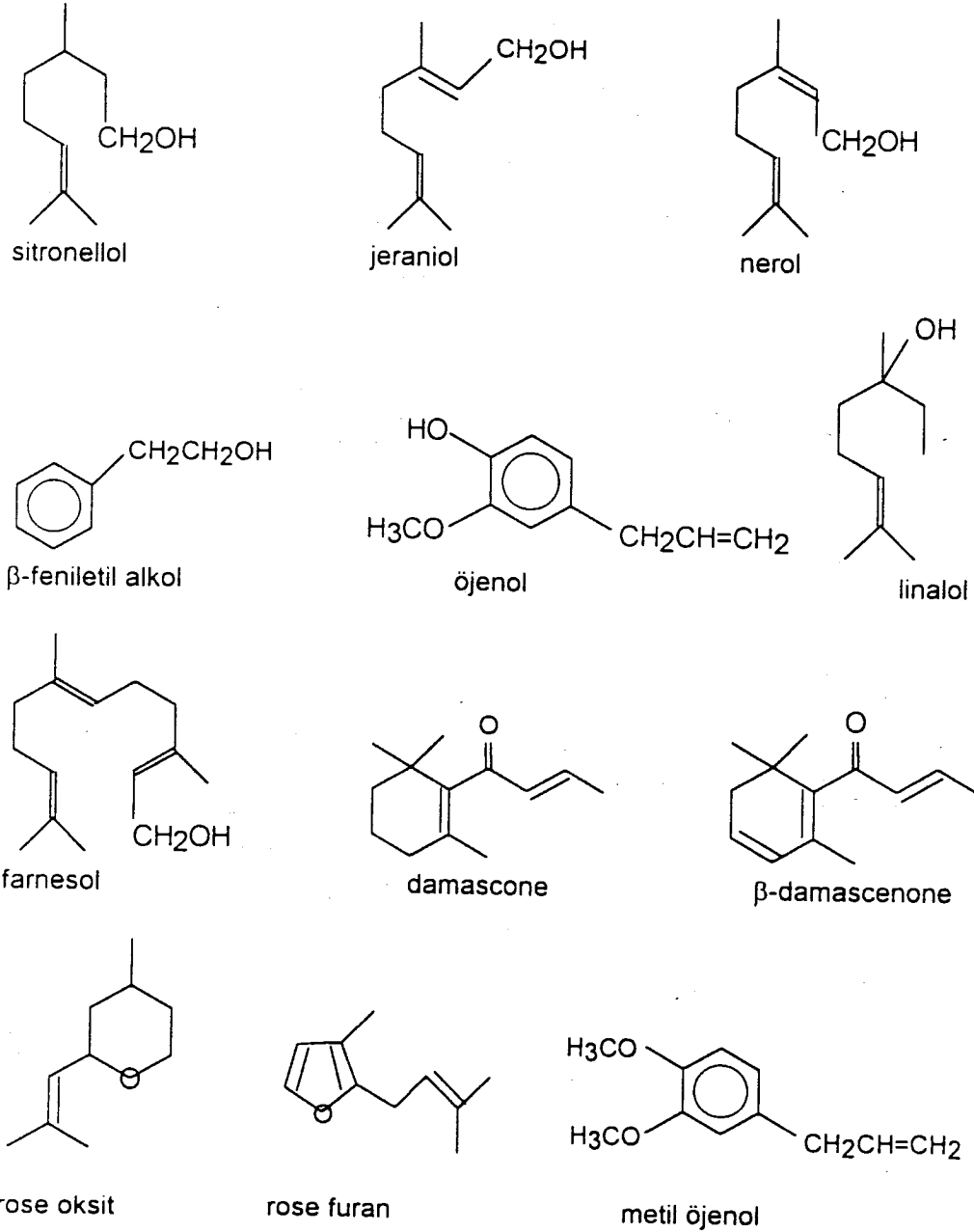
Gülyağı üretiminde kalitenin iyileştirilmesi, ürün veriminin artırılması ve atıkların değerlendirilebilmesi için öncelikle çeşitli gülyağı bileşenlerinin proseste hangi akımlara ne oranda dağıldığının bulunması gerekmektedir. Bu çalışmada çeşitli gülyağı bileşenlerinin üretim sırasında değişik akımlara dağılımı belirlenmiştir.

KURAMSAL

Gülyağı Bileşenleri

Gülyağı, 275 bileşiğin değişik oranlarda bir karışımıdır [1]. Türk ve Bulgar gülyağlarında 27 hidrokarbon, 19 alkol, 8 aldehit, 6 oksit ve eter, 5 ester, 2 keton ve 1 fenolden oluşan 68 bileşik belirlenmiştir [2]. Esas bileşenler monoterpen alkol

olan sitronellol, jeraniol, nerol ve linalol, seskiterpen olan farnesol ve aromatik alkol olan feniletıl alkoldür. Ayrıca % 0-5 oranında etanol de bulunmaktadır. Bu esas bileşenlerin yanında az miktarda bulunan ve gülyağının %1'ini oluşturan ancak gülün kendine has kokusuna katkıda bulunan önemli bileşikler β -damascenone, β -damascone, β -ionone, p-ment-1-en-9-ol, nerol oksit, rose furan ve rose oksittir. Bu bileşiklerin yapısal formülleri Şekil 1'de, kimyasal adları ve bazı özellikleri ise Tablo 1'de verilmektedir.



Şekil 1. Bazı gülyağı bileşenlerinin yapısal formülleri.

Gülyağının % 20'sini oluşturan hidrokarbon bileşikleri ise esas olarak parafin türevleridir. Doymuş yada doymamış bu türevler suda çözünmezler, uçucu değildir, kokusuzdur ve "stearopten" olarak adlandırılır.

Tablo 1. Gülyağı Esas Bileşenlerinin Bazı Özellikleri.

Bileşen	Kimyasal adı	Kapalı formül	Molekül ağırlığı	Cinsi	Özellikleri
sitronellol	3,7 - dimetil - 6 - okten - 1-ol	$C_{10}H_{20}O$	156.27	asiklik terpen alkol	Renksiz, suda çok az çözünen, alkol ve eterde çözünebilen yanıcı.
jeraniol	3,7 - dimetil-trans-2,6-oktadien-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	asiklik terpen alkol	Renksiz- açık sarı, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünebilen
nerol	3,7 - dimetil-cis-2,6-oktadien-1-ol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	asiklik terpen alkol	Optik inaktif sıvı, absolu alkolde çözünür (jeraniolun cis izomeri)
β -feniletill alkol	2 - feniletill alkol	$C_8H_{10}O$	122.17	aromatik alkol	Su (2 kısım 100 kısımda ve alkolde (1 kısım %50 alkolde) çözünür, organiklerle karışabilir.
metil öjenol	1,2 - dimetoksi-4-alil benzen	$C_{11}H_{14}O_2$	178.23	fenil eter	Renksiz-açık sarı, Suda çözünmez organiklerde çözünür.
linalol	3,7 - dimetil - 1,6-oktadien-3-ol	$C_{10}H_{18}O$	154.25	asiklik terpenalkol	Renksiz sıvı, suda çözünmez, alkol ve eterle karışır.
farnesol	3,7,11 - trimetil-2,6,10-dodekatrien-1-ol	$C_{15}H_{26}O$	222.37	asiklik terpen alkol	Renksiz sıvı, %70'lik alkolde 1/3 oranında çözünür.
öjenol	2-metoksi -4-allilfenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164.20	fenol	
damascone	1 - (2,6,6-trimetilsiklohekzenil) -2-buten-1-one	$C_{13}H_{20}O$	192.30	siklik terpen keton	
β -damascenone	1-(2,6,6 - trimetil-1,3-sikloheksadienil)-2- buten -1-on	$C_{13}H_{18}O$	190.28	siklik terpen keton	
rose oksit	tetrahidro-4-metil-2-(2-metil-1-propenil)-2,5-cis-2 piran	$C_{10}H_{16}O$	154.25	siklik eter mono-terpen türevi	

IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 2000

TA42

Gülyağı bileşenlerinin belirlenmesinde çeşitli kromatografik ve spektroskopik teknikler veya her iki teknik bir arada kullanılabilir. En yaygın olarak uygulanan teknik gaz kromatografisi/kütle spektroskopisi (GC/MS) bileşik tekniğidir. Türk gülyağının uçucu bileşenleri için verilen sınır değerler (gaz kromatografik analiz sonuçları) Tablo 2'de verilmektedir [3].

Tablo 2. Standard Türk Gülyağı Uçucu Bileşenleri (Stearoptensiz).

Bileşen	Minimum, [%]	Maksimum, [%]
etil alkol	0.2	0.9
nonil aldehit	0.6	2.0
sitronellal	0.4	1.2
linalol	1.1	3.1
sitronil asetat	1.3	1.9
sitral	1.6	2.0
jeranil asetat	1.5	2.2
sitronellol	36.5	54.6
nerol	4.6	10.2
jeraniol	7.8	23.5
fenil etil alkol	1.2	1.9
metil öjenol	1.2	3.3
öjenol	0.0	0.8
farnesol	0.2	1.6
diğer	0.6	1.3

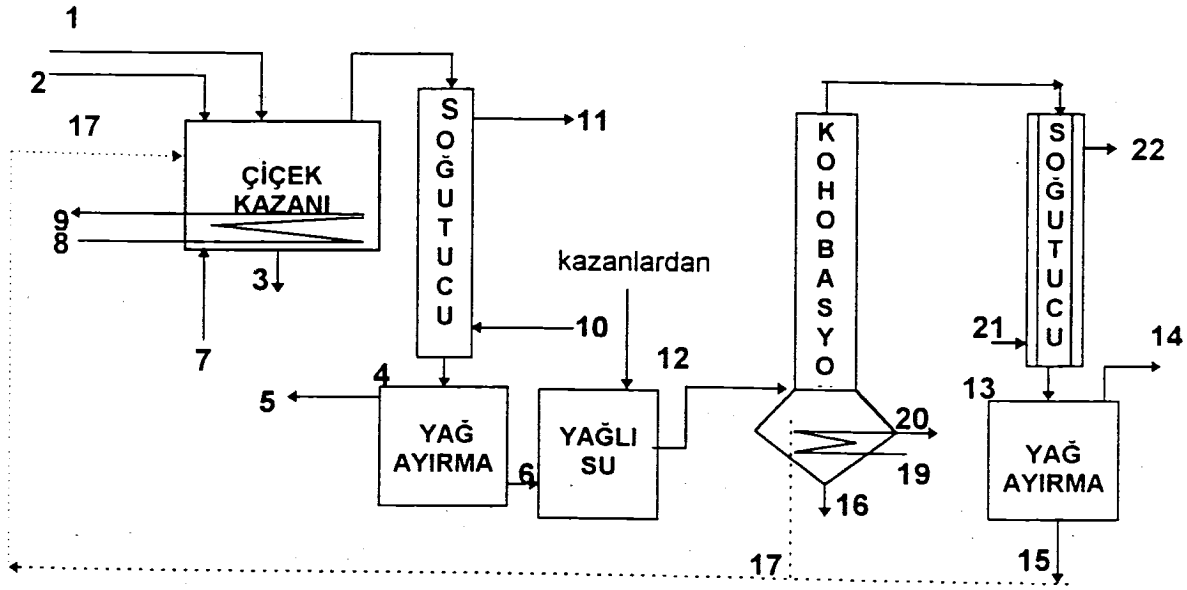
Gülyağı Üretimi

Gülyağı üretiminde yaygın olarak uygulanan yöntem, su ve buhar ile damıtmadır. Bu yöntem gül çiçekleri ve su karışımından su buharı yardımıyla uçucu yağların buharlaştırılması ve bir yoğunlaştırıcıda soğutulularak kazanılması esasına dayanır. Kesikli olarak çalışan proseste, bir şarjda buhar serpantinleri ile ısıtılan çiçek kazanında taze gül çiçeği ve su açık buhar yardımıyla damıtılmaktadır. Kazanda kalan çiçek ve atık çözelti (cibre+cibre suyu) atılmaktadır. Damıtma ürünü olan ve gülyağı bileşenleri içeren su özel kaplarda toplanmakta ve 1.damıtma yağı kabin yüzeyinde hala gülyağı bileşenleri içeren yağlı sudan ayrılmaktadır (Şekil 2).

Çeşitli şarjlardan elde edilen yağlı sular yağ kazanında toplanarak tekrar damıtılmaktadır (kohobasyon). Damıtma baş ürününden, birinci damıtmaya benzer şekilde 2.damıtma yağı ve gülyağı bileşenleri içeren sulu faz (gülsuyu) ayrılmaktadır. Gülsuyu kısmen pazarlanmakta, kısmen çiçek kazanına çevrilmekte ve kalan kısmı atılmaktadır. Yağ kazanında kalan sulu faz (blöf) ise atılmaktadır. 1.ve 2.damıtma yağları, karıştırılıp, dinlendirilir ve süzildükten sonra pazarlanır.

DENEYSEL

İncelenen gülyağı üretim tesisinde, proses akımlarının debi, sıcaklık ve bileşimleri, yerinde yapılan ölçüm ve analizlerle belirlenmiştir [4]. Gülyağı bileşenlerinin belirlenmesinde GC/MS yöntemi kullanılmıştır. Analizlerde birinci ve ikinci yağlar olduğu gibi kullanılmıştır. Çeşitli ara ve atık akımlardan alınan sulu çözelti örneklerindeki uçucu yağ miktarı hekzan ekstraksiyonuyla bulunmuştur. Elde edilen ekstraktların ve ürün gülyağlarının kimyasal bileşimi ise GC/MS yardımıyla belirlenmiştir. Bu amaçla Hewlett Packard 5800 gaz kromatografisi ile çekilen kromatogramlar, MS ile belirlenen alikonma süreleriyle kıyaslanarak bileşiklerin cins ve miktarları belirlenmiştir.



Şekil 2. Gülyağı üretimi blok akım şeması (1- Gül çiçeği, 2- Su, 3- Cibre + cibre suyu, 4- Çiçek kazanı destilatı, 5- 1. yağ, 6- Yağlı su, 7- Açık buhar, 8- , 19- Isıtma buharı, 9- , 20- Kondensat, 10- , 11- , 21- , 22- Soğutma suyu, 12- Yağ kazanı besleme, 13- Yağ kazanı destilatı, 14- 2. yağ, 15- Gülsuyu, 16- Blöf, 17- Geriçevrim).

Çalışmalar sırasında kullanılan gül çiçeklerinin ve üretilen birinci ve ikinci gülyağlarının bileşimleri Tablo 3'de, bileşenlerin çeşitli akımlara dağılımı ise Tablo 4'de verilmektedir.

SONUÇLAR

Gül çiçeğinin su ve buharla damıtılmasında, gülyağı esas bileşenleri olarak alınan uçucu yağların önemli bir kısmı suda çözülür ve cibre, cibre suyu, blöf ve/veya gülsuyu ile atılır.

Gül çiçeğinden başlayarak gülyağı verimi incelenerek, gülyağı bileşenlerinden sitronellol grubunun (sitronellol + neral + nerol) % 85, öjenol grubunun (öjenol + sitronelil asetat + jeraniil asetat + metil öjenol) % 60, famesolun (C₁₇ + famesol) % 40 ve jeraniolun % 25 oranında tutulabildiği, feniletıl alkol ve stearoptenlerin % 90'dan fazlasının atık akımlara geçtiği bulunmuştur. Toplam yağ verimi ~% 13 gibi düşük bir değerdir. Gülyağı bileşimine yakın uçucu yağlar içeren gülsuyu ve blöf akımlarından içerdikleri bu uçucu yağlar geri kazanılırsa verim % 19'a (% 50 artış) çıkar. Diğer taraftan katı atığı oluşturan cibre ve cibre suyunda çiçeğin ekstrakte edilebilen gülyağı bileşenlerinin % 80.8'i bulunmaktadır. Bunların % 96.5'i ıslak cibreden geri kazanılabilir. Kalan ise cibre suyunda mevcut olup bunların geri tutulması verimi artırmaktan çok atık temizleme açısından önemli olacaktır.

Sıvı ve katı atıklardan gülyağı bileşenlerini içeren yeni ürünlerin üretimi çalışmaları laboratuvar ölçeğinde tamamlanmış olup pilot/tesis ölçeği uygulama çalışmaları devam etmektedir.

Tablo 3. Gül Çiçeği Ekstraktı ve Gülyağlarının % Bileşimleri.

Bileşen	Gül çiçeği	1. yağ	2. yağ
Etanol*	2.15	0.008	2.14
Feniletıl alkol	36.23	0.48	1.59
Sitronellol + neral + nerol	5.61	18.76	52.07
Jeraniol	6.06	1.97	23.29
Öjenol + sitronelil asetat	0.45	2.21	6.76**
Jeraniil asetat	0.43	1.96	
Metil öjenol	0.14	1.00	
C ₁₇ + famesol	0.11	0.85	0.10
Stearoptenler	42.22	54.09	9.06

* etanol + diğer hafif bileşenler.

** öjenol+sitronelil asetat+jeraniil asetat+metil öjenol.

Tablo 4. Damıtma ile Gülyağı Üretiminde, Gülyağı Bileşenlerinin Ürün ve Atık Akımlarda % Dağılımı.

Bileşen	Gül çiçeği	1. yağ	2. yağ	Toplam ürün	Gül suyu	Blöf	Cibre ³	Toplam atık
Feniletıl alkol	100	0.07	0.53	0.60	2.4	12.6	84.4	99.4
Sitronellol grubu ¹	100	16.9	68.6	85.5	11.9	2.5	0.1	14.5
Jeraniol	100	1.6	23.9	25.5	7.0	1.5	66.0	74.5
Öjenol grubu ²	100	25.5	33.9	59.4	17.1	9.0	14.5	40.6
C ₁₇ + famesol	100	38.9	3.4	42.3	-	4.6	53.1	57.7
Stearoptenler	100	6.5	1.04	7.5	0.03	0.15	92.3	92.5
Yağ bileşenleri	100	5.0	7.8	12.8	2.5	3.9	80.8	87.2

¹ sitronellol+neral+nerol.

² öjenol+sitronelil asetat+jeraniil asetat+metil öjenol.

³ Cibre suyu dahil.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erçetin Gülyağı Sanayi A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Wijesekera R.O.B., Practical Manual On The Essential Oils Industry, Unido, Vienna, 1983.
2. Bayrak A., A. Akgül, "Volatile Oil Composition of Turkish Rose (rosa damascena)", *J. Sci. Food Agric.*, **64**, 441-448, 1994.
3. Türk Standardları Enstitüsü, "Gülyağı", TS1040, Ankara, 1971.
4. Örs N., İ. E. Kalafatoğlu, Ö. T. Savaşçı, A. E. Konukman, N. Erçetin. "Erçetin Gülyağı Üretim Tesisi İyileştirme Olanaklarının Araştırılması", MKTAE Rapor No: KM 319, Haziran 1998.