

BİTKİSEL ÜRÜNLER

ALİ SERHAN ÇAĞAN
ÖĞRETİM GÖREVLİSİ

SEKONDER (İKİNCİL) METABOLİTLER

► FENOLLER

- Aromatik ürünlerin önemli bir kısmı fenolik maddelerden oluşur.
- Fenollerin yapısında bir aromatik halkaya bağlanmış hidroksil grubu bulunur.
- Benzokinonlar, fenolik asitler, asetofenoller, kumarinler, antrakınonlar, flavanoitler, isoflavanoitler, lignanlar, ligninler, flavanollar ve tanenler en çok bilinen fenollerdir.
- Kalkonlar, flavonlar, isoflavonlar, flavononlar, flavonoller ve antosiyaninler genel olarak flavonoitler olarak tanımlanırlar.
- Bunlar, bitkilerde kırmızı, viole veya mavi renklerin oluşumunda görev alırlar.
- Flavonoitler, hücreleri serbest radikallere karşı korurlar.

FENOLLER

- ▶ Antosiyaninler, çiçeklerde kırmızı renk pigmentleri olarak görev alırlar. Bunlar, çiçekleri UV ışınlarının zararlarına karşı korumakla kalmaz aynı zamanda tozlaşma için böcekleri cezbederler.
- ▶ Çay (*Camellia sinensis*) yaprağı polyfenoller bakımından oldukça zengin olup, çayda bulunan kateşinler (catechins) ve theaflavinler önemli antioksidantlardır.
- ▶ Enginar (*Cynara scolymus*) çiçek tablası ve yapraklarında bulunan sinarin karaciğerde hücre yenilmesini artırmaktadır.
- ▶ Deve dkeni (*Silybum marianum*) tohumlarında bulunan silmarin bir flavondur ve karaciğer tedavisinde kullanılır.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlara yaşamın özü anlamına gelen kısaca 'esans' denilmektedir.
- ▶ Uçucu yağlar MÖ 5000 yıllarından beri bilinmektedir. Örneğin, eski Mısırlılar mumyaların hem güzel kokması hem de bozulmaması için mumy yapımında, eski Yunanlılar fesleğen (*Ocimum basilicum*) yağını hastalıklardan korunmak için, Romalılar gül (*Rosa damascena*) yağını güzel kokmak için parfüm yapımında kullanmışlardır.
- ▶ Bugün dünyada uçucu yağların kozmetik sanayinden parfüm sanayine, gıda sanayinden ilaç sanayiine kadar geniş bir kullanım alanı vardır.
- ▶ Uçucu yağlar aromatik, kokulu veya itri bitkilerden damıtma, tüketme, soğurma ve sıkma gibi yöntemlerle elde edilen ve oda sıcaklığında kolaylıkla buharlaşabilen maddelerdir.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağ içeren organlar
 - ▶ Çiçek: Yasemin, lavanta, gül
 - ▶ Meyve: Anason, kimyon, rezene, kişniş, vanilya,
 - ▶ Yaprak: Kekik, biberiye, okaliptus, defne, adaçayı
 - ▶ Kök: Melekotu, zencefil
 - ▶ Odun ve odun kabuğu: Sandal, sedir, tarçın
 - ▶ Meyve kabuğu: Bergamut, limon, portakal, turunc

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlar tek bir ana bileşenden oluşmaz; kimyasal yapıları farklı onlarca, hatta yüzlerce farklı bileşenlerden meydana gelirler.
- ▶ Gül yağını (Oleum Rosae) oluşturan 100'den fazla madde vardır, ancak bunlardan üçü (sitronelol, geraniol ve neral) çok önemlidir.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlar, bitkilerden yada bitkisel droglardan, su veya su buharı distilasyonu ile elde edilen, normal koşullarda sıvı, bazen donabilen uçucu, kuvvetli kokulu ve yağimsı karışımlardır.
- ▶ Uçucu yağlar, farklı bileşenleri içeren kompleks karışımlar olduklarından biyolojik etkileri yönünden de farklılık göstermektedir.
- ▶ Etki dereceleri içerdikleri etken maddenin özelliğine bağlı olarak değişiklik gösteren pek çok uçucu yağın, antimikrobiyal özelliğe sahip olduğu belirtilmektedir.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlar, bitkilerden genellikle distilasyon ile elde edilen yapısında terpenik, aromatik maddeler, uçucu asit, aldehit, düz zincirli hidrokarbonları, N ve S taşıyan heterozitleri taşıyan oda sıcaklığında genellikle sıvı olan, sekonder metabolit olan kompleks karışımlardır.
- ▶ Uçucu yağlar birçok kimyasal bileşenden oluşmuştur. Uçucu yağ molekülleri karbon (C), hidrojen (H) ve oksijenden (O) yapılmıştır.
- ▶ Uçucu yağların aromatik bileşenleri hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır (karbon ve hidrojen atomları). Bir halka şeklinde kimyasal yapı oluştururlar. Etkileri ya da yapıları benzer iki yağ yoktur.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Genellikle oda sıcaklığında sıvıdırlar. Ancak, sıvı olmayan uçucu yağlar da vardır. Gül, yağı vb.
- ▶ Buharlaştıklarında geride herhangi bir kalıntı bırakmazlar.
- ▶ Fiziksel özellikler bakımından uçucu yağlar birbirlerine genellikle benzerler.
- ▶ Kırılma indisleri yüksek ve optikçe aktiftirler.
- ▶ Petrol eteri, etanol, kloroform, metanol ve benzol deiyi çözünürler. Suda çok az çözünürler (1/200).

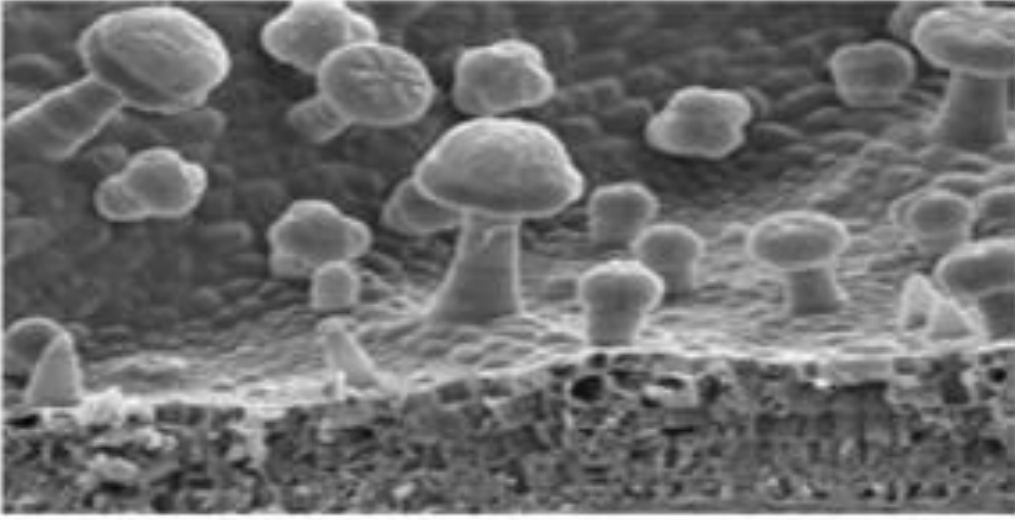
Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Genel olarak renksiz ve açık sarı renklidirler.
 - ▶ Ancak karanfil yağı gibi sarıdan kahverengine,
 - ▶ papatya yağı gibi yeşilden maviye kadar değişik renkte olanları vardır.
- ▶ Uzun süre açıkta kaldıklarında renkleri koyulaşır.
- ▶ Uçucu yağlar kuvvetli koku ve tada sahiptirler.
- ▶ Genel olarak sudan hafiftirler.

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlar bitkilerin;
 - ▶ salgı tüyleri,
 - ▶ salgı cepleri,
 - ▶ salgı kanalları,
 - ▶ salgı hücreleri

gibi bazı özel metabolik doku ve organlarında çok küçük damlacıklar halinde biriken sekonder metabolitlerdir.

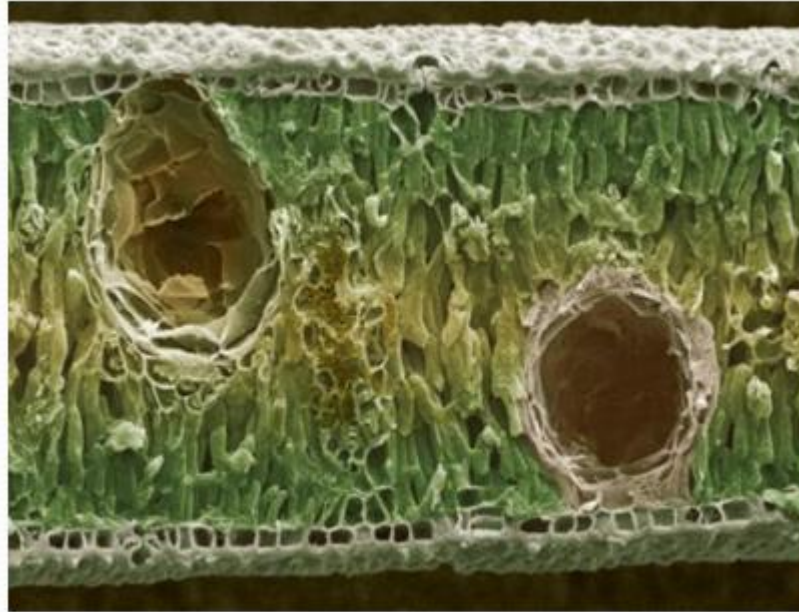


a



b

Farklı bitkilerde salgı tüylerinin elektron mikroskopunda görüntüsü; **a)** Ceviz yaprağında salgı tüyleri, **b)** Isırgan yaprağında yakıcı tüyler



Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Bazı önemli uçucu yağların ana bileşenleri şunlardır:
 - ▶ Anethol zengini olanlar: Anason (Pimpinella), rezene (Foeniculum)
 - ▶ Karvakrol zengini olanlar: Kekik türleri (Origanum, Satureja, Thymbra)
 - ▶ Karvon zengini olanlar: Frenk kimyonu (Carum), dereotu (Anethum)
 - ▶ Linalil asetat zengini olanlar: Lavanta (Lavandula)
 - ▶ Linalol zengini olanlar: Fesleğen (Ocimum), kişniş (Coriandrum)
 - ▶ Mentol zengini olanlar: Nane (Mentha)
 - ▶ Neral zengini olanlar: Oğulotu (Melissa)
 - ▶ Sineol zengini olanlar: Biberiye (Rosmarinus), defne (Laurus)
 - ▶ Sitronelol zengini olanlar: Yağ gülü (Rosa)
 - ▶ Thujon zengini olanlar: Tıbbi adaçayı (Salvia)
 - ▶ Timol zengini olanlar: Mercanköşk (Thymus)

Uçucu (eterik) yağlar

- ▶ Uçucu yağlar genelde pahalı olan ürünlerdir. Çünkü, bitkilerde genellikle çok düşük miktarlarda bulunurlar.
 - ▶ 1 kg kekik yağı üretmek için 50 kg kekik yaprağına,
 - ▶ 1 kg lavanta yağı üretmek için 75 kg lavanta demetine,
 - ▶ 1 kg portakal yağı üretmek için 200 kg portakal kabuğuna,
 - ▶ 1 kg gül yağı üretmek için 3-4 ton gül petaline,
 - ▶ 1 kg yasemin yağı üretmek için ise 6 milyon adet yasemin çiçeğine ihtiyaç vardır.
- ▶ Kekik, lavanta ve portakal yağları bu nedenlerle gül ve yasemin yağlarına göre çok daha ucuza satılmaktadır.



Origanum onites



Origanum vulgare



Salvia sclarea



Thymus vulgaris



Ocimum basilicum



Lavandula officinalis

Salvia spp.



Salvia triloba

Salvia officinalis



Mentha spicata

Mentha piperita



Melissa officinalis

Rosmarinus officinalis



DOĞAL BOYALAR

- ▶ Doğal boyaların insanlık tarihinde her zaman önemli bir yeri olmuş, pek çok bitkiden doğal boya kaynağı olarak yaygın şekilde faydalanılmıştır.
- ▶ Bu amaçla günümüze kadar boyamacılıkta örneğin kırmızı rengin elde edilmesinde kökboya (*Rubia tinctorum*), sarı rengin elde edilmesinde muhabbet çiçeği (*Reseda lutea*), mavi rengin elde edilmesinde çivit otu (*Isatis tinctoria*), yeşil rengin elde edilmesinde hayıt (*Vitex agnus-castus*), siyah rengin elde edilmesinde sumak (*Rhus coriaria*) gibi çok değerli boya bitkileri kullanılmıştır.
- ▶ Boya bitkilerinin değişik organları değişik mordanlarla birlikte işlendiğinde çok zengin renk spektrumları elde edilebilmektedir

DOĞAL BOYALAR

► Neden Doğal Boyalar?

- Doğal boyaların yüksek haslık (yıkama ve ışığa karşı dayanıklılık) vermeleri,
- Kullanım ömürlerinin fazla olması,
- Toksik ve alerjik olmamaları, çevreye dost olmaları
- Mordanlarla çok zengin renk spektrumları

nedeniyle doğal boyalar tercih edilmektedir

Boya Bitkileri

- ▶ Renk maddelerince zengin olan ve bu nedenle boyamacılıkta kullanılan bitkilere boya bitkileri adı verilir.
- ▶ Türkiye'de doğal boya kaynağı olarak 150 kadar bitki türü bulunmakta, bunlardan özellikle kökboya (*Rubia tinctorum*) bitkisinin ayrı bir önemi bulunmaktadır.
- ▶ Geleneksel olarak yün boyamacılığında kullanılan kökboya bitkisinin rizomlarından elde edilen alizarin ve purpurin boyar maddeleri doğal tekstil ve gıda renklendiricileri olarak büyük önem taşımaktadır.

Boya Bitkileri

- ▶ Bazı önemli boya bitkiler ve elde edilen renkler
 - ▶ Kırmızı: Kökboya (*Rubia tinctorum*)
 - ▶ Mavi: Çivit otu (*Isatis tinctoria*)
 - ▶ Siyah: Sumak (*Rhus coriaria*)
 - ▶ Sarı: Muhabbet çiçeği (*Reseda lutea*) ve safran *Crocus sativus*)
 - ▶ Hardal: Papatya (*Anthemis tinctoria*)
 - ▶ Yeşil: Hayıt (*Vitex agnus-castus*) ve katırtırnağı (*Genista tinctoria*)
 - ▶ Kahverengi: Havaciva (*Alkanna tinctoria*) ve ceviz (*Juglans regia*)



Rubia tinctorum





Anthemis tinctoria

Çiçeklerinden sarı renk elde edilir



Rhus coriaria (sumak)



Sumak yapraklardan siyah ve kahve renkler elde edilir.



Muhabbet çiçeği gövdesinden sarı ve yeşil renkler elde edilir.

Reseda lutea (sarı)



Isatis tinctoria (ivitotu)



Yapraklarından mavi renk elde edilir.



UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- ▶ Distilasyon yöntemi
- ▶ Mekanik (presyon) yöntem - turunçgiller
- ▶ Anfloranj yöntemi - ekstraksiyon
- ▶ Tüketme yöntemi – uygun çözücülerde

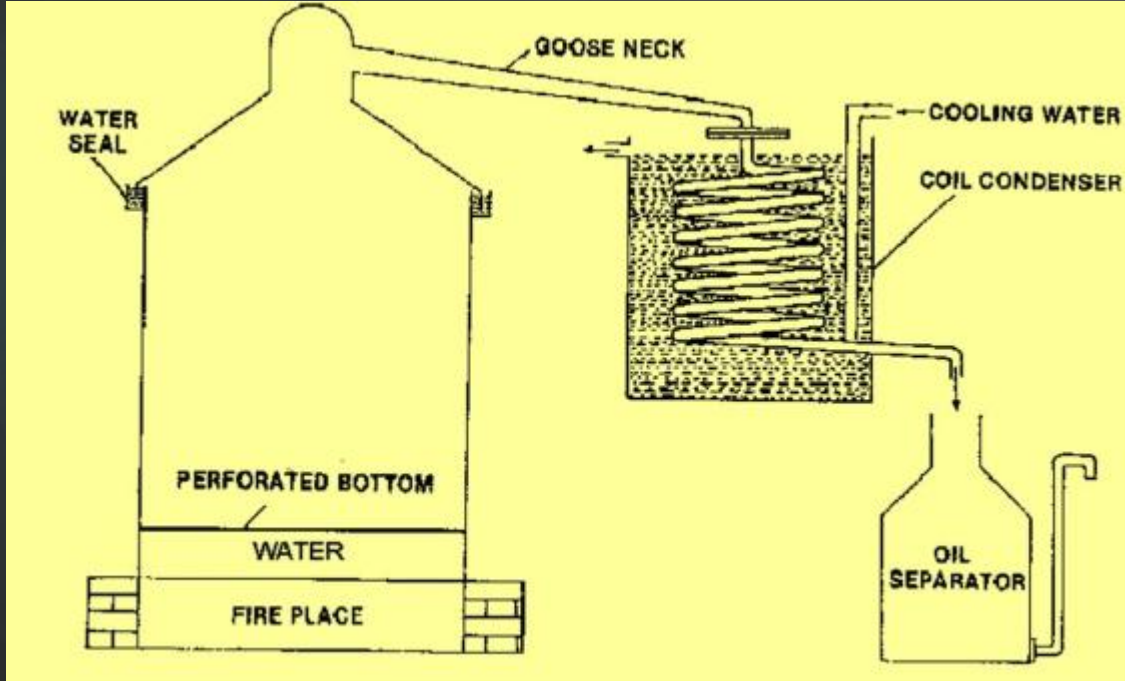
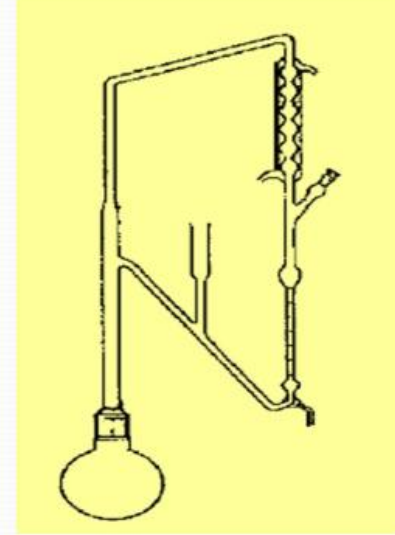


UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

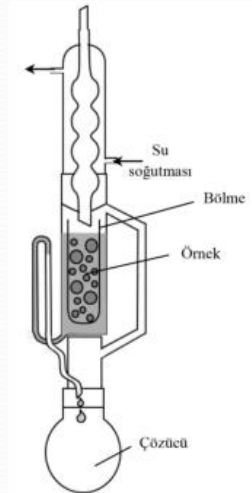
- ▶ Distilasyon yöntemi
 - ▶ Distilasyon uçucu yağların üretimi için en yaygın ve kabul gören bir yöntemdir.
 - ▶ Temelde, distilasyon aromatik bir matrikstekki uçucu bileşiklerin yüksek ısıda buharlaştırılması ve distilat şeklinde toplanması esasına dayalı bir ayırım tekniğidir.
- ▶ Su distilasyonu - kuru
- ▶ Su ve buhar distilasyonu – kuru ve taze
- ▶ Buhar distilasyonu- taze ve iyi kalite materyale uygulanır.

UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Clevenger aparatı



Soxhlet aparatı



UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- ▶ Mekanik (presyon) yöntemi
 - ▶ Bazı uçucu yağlar distilasyon yöntemi ile bozulmaktadır (limon esansı, bergamot esansı). Bu gibi yağların elde edilmesi için sıkma yada benzeri mekanik yollar uygulanır.
 - ▶ Limon esansı elde edilirken meyve üzeri yeterince keskin ve çıkıntılı bir kesenin iç çeperinde yuvarlanır, böylece uçucu yağ taşıyan salgı cepleri parçalanmış olur.
 - ▶ Keseye düşen yağ damlaları sonradan toplanır.
- ▶ Bir çok narenciye esansı bu yöntemle elde edilir.
 - ▶ Bazen narenciye kabukları sünger arasında sıkılarak salgı ceplerinin ezilmesi ve çıkan uçucu yağların sünger tarafından emilmesi sağlanır. Sonradan sünger sıkılarak akan sıvının üzerinde toplanan uçucu yağ alınır

UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- Anfloranj yöntemi - ekstraksiyon



UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- ▶ Bu yöntem genellikle materyaldeki uçucu yağı az olan kıymetli droglar için kullanılmaktadır.
- ▶ Genellikle taze materyal ile çalışılmaktadır.
 - ▶ Taze materyal, özellikle çiçekler ince bir yağ sürülmüş cam plaklar üzerine konur. Birkaç saat veya gün sonra konulan çiçeğin uçucu yağını alan cam plaket üzerine sürülmüş yağdan alkol ekstraksiyonu ile elde edilmektedir.
- ▶ Bu yöntem ancak parfümeride çok önemli olan, fakat drogtaki oranı düşük olan uçucu yağların elde edilmesinde ekonomik olabilmektedir.

UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- ▶ Tüketme yöntemi – uygun çözücülerde
- ▶ Bu yöntemde, genelde bir organik çözücü ile sokselet prensibine dayanarak droglardan yağ elde edilmektedir.
 - ▶ Materyal uçucu yağı kolaylıkla çözebilen bir organik çözücü (hekzan, alkol, eter) ile kısa bir müddet temasta bırakılmaktadır. Bu esnada uçucu yağ, sabit yağ, mum, boya maddeleri v.s. gibi organik çözücülerde çözünebilen maddeler organik çözücüye geçer. Süzülerek alınan organik çözücü vakumda tamamen uçurulur.
- ▶ Sabit yağları ve mumları da taşıyan bu renkli maddeye eğer taze materyalden elde edilmişse 'konkret',
- ▶ Kurutulmuş materyalden elde edilmişse 'rezinoit' adı verilmektedir.
- ▶ Elde edilen konkret yada rezinoit uçucu yağ yanında kokulu olmayan maddeleri de içermektedir.

UÇUCU YAĞLARIN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

- ▶ Uçucu yağ, etanol yada sulu etanol ile tüketilir.
- ▶ -15 °C bir süre, genellikle bir gece bekletilir, çöken kısımlar soğukta çözündükten sonra, çözücü vakumda uçurularak uçucu yağ elde edilir.
- ▶ Bu yöntemle elde edilen uçucu yağa 'absolü' denir.