

GIDALARIN VE BİYOLOJİK MADDELERİN SÜPERKRİTİK AKIŞKANLARLA İŞLENMESİ: I. EKSTRAKSİYON, FRAKSİYONASYON, REAKSİYON

SUPERCRITICAL FLUID PROCESSING OF FOOD AND BIOMATERIALS: I. EXTRACTION, FRACTIONATION, REACTION

Meryem Esra YENER

Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Gıdaların ve biyolojik maddelerin süperkritik akışkanlar ile işlenmesi fonksiyonel ve yüksek değerli ürünler elde edilmesi için önemli bir araçtır. Bu alanda ekstraksiyon ve fraksiyonasyon ile başlayan ilk çalışmalar, ekstraksiyon, fraksiyonasyon ve reaksiyonun birleştirildiği süreçlerle gelişmektedir. Bu derleme, son gelişmeleri, potansiyel uygulamaları ve araştırma gereksinimlerini içermektedir.

ABSTRACT: Supercritical fluid processing of food and biomaterials is an important tool in obtaining functional and high value products. Early studies started with extraction and fractionation have been developing with combined extraction, fractionation and reaction modes. This review includes the recent developments, potential applications and future needs.

Giriş

Bir gaz izotermal koşullarda kritik basıncının üzerinde bir basınca sıkıştırılırsa, kritik sıcaklığının çevresinde artmış bir çözücü özelliği gösterir. Bu tip akışkanlara süperkritik akışkan denir. Süperkritik akışkanların aktarım özellikleri onları sıvı çözücülere göre daha avantajlı kılar. Çizelge 1 de görüldüğü gibi süperkritik akışkanların yoğunluğu sıvılarınkine yakın, viskozitesi ise gazlarınki ile aynı boyuttadır. Polar olmayan süperkritik akışkanların çözücü gücünü arttırmak için bu akışkanların içine metanol, etanol gibi polar sıvı çözücüler (*entrainer, co-solvent*) eklenebilir.

Çizelge 1. Akışkanların Fiziksel Özellikleri

| Akışkan | Yoğunluk (g/cm ³) | Viskozite (g/cm.s) | Difüzyon hızı (cm ² /s) |
|--|----------------------------------|--|--|
| Gaz P = 1 atm, T = 15-30°C | (0,6-2)x10 ⁻³ | (1-3)x10 ⁻⁴ | 0,1-0,4 |
| Sıvı P = 1 atm, T = 15-30°C | 0,6-1,6 | (0,2-3)x10 ⁻² | (0,2-2)x10 ⁻⁵ |
| Süperkritik Akışkan P = P _c , T = T _c P = 4P _c , T = T _c | 0,2-0,5 0,4-0,9 | (1-3)x10 ⁻⁴ (3-9)x10 ⁻⁴ | 0,7x10 ⁻³ 0,2x10 ⁻³ |

RIZVI ve ark., 1986a

Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon (*Supercritical Fluid Extraction, SFE*)

Süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon sıvı ekstraksiyonuna göre çok daha hızlı, etkin, fonksiyonel, ve güvenlidir. Bunun nedenleri,

- süperkritik akışkanların doğal matrislerin içine kolayca girebilmeleri,

- b) süperkritik akışkanların sıvı çözücülere göre organik maddeleri daha iyi çözebilmeleri,
- c) organik maddelerin çözünürlüğünün süperkritik akışkanların yoğunluklarındaki (sıcaklık ve basınçlarındaki) değişiklikler ile büyük ölçüde değişmesi,
- d) organik maddelerin çözünürlüğünün, bu maddelerin fiziksel özellikleri ile değişmesi,
- e) çözünürlüğü etkileyen bu parametrelere bağlı olarak aynı akışkanın sadece basınç ya da sıcaklığını değiştirerek seçici ekstraksiyon yapılabilmesi,
- f) sıvı ekstraksiyonuna göre daha düşük sıcaklıklarda çalışabilmesi nedeni ile ısıya hassas olan gıda maddeleri için daha uygun olması,
- g) çözücünün ekstraksiyondan sonra üründen kolayca ve tamamen ayrılabilmesi,

olarak sıralanabilir.

Gıdaların ve biyolojik maddelerin ekstraksiyon ve fraksiyonasyonunda ise daha çok karbon dioksit tercih edilmektedir. Düşük kritik sıcaklığı (31.2°C) ve basıncı (7.38 MPa), kalıntı düzeyinde toksik olmayışı, ucuz ve kolaylıkla elde edilebilmesi, ve yanıcı olmayışı başlıca tercih nedenlerindedir.

Bir SFE sistemi başlıca dört parçadan oluşur: kompresör veya pompa, ekstraktör, sıcaklık/basınç kontrol sistemi ve separatör (RIZVI ve ark., 1986b). Değişik süreç düzenlemeleri mümkündür: çözücünden istenen ekstraktı ayırmak için sıcaklık değiştirilebilir, basınç azaltılabilir, isobarik veya isotermal koşullarda adsorbsiyon veya adsorbsiyon yapılabilir (EGGERS, 1993). Tek ve çok basamaklı ekstraksiyon düzenlemeleri de mümkündür (RIZVI ve ark., 1994).

Hedeflenen ürünün elde edilebilmesi için ekstraksiyon basınç ve sıcaklığı, ve akışkanın akış hızının ayarlanarak SFE nin optimize edilmesi gerekir. Başarılı bir SFE gerçekleştirebilmek için dört olay temel teşkil eder: çözünenin karışırılık bölgesi, çözünenlerin fraksiyonasyon bölgeleri, çözünenin çözünürlük maksimum noktası, ve çözünenin fiziksel özellikleridir (KING, 1998).

Çözünenin karışırılık bölgesi, çözünen(ler)in süperkritik akışkan içerisinde çözündükleri sıcaklık ve basınçtır. Bu bölge kompozisyona bağlıdır ve su gibi birlikte ekstrakt edilebilen maddelerin varlığı ile değişiklik gösterebilir ki, doğal sistemlerde bu çok yaygındır. Bu nedenle laboratuvarında saf çözünen ile yapılan çözünürlük çalışmaları sonucunda elde edilen karışırılık bölgesi gerçek sistemlerle çalışırken farklılık gösterebilir. Çözünenlerin fraksiyonasyon bölgeleri, bir karışımı oluşturan çözünenlerin süperkritik akışkan içinde çözünürlüklerinin ayrt edilebilir şekilde farklılık gösterdikleri sıcaklık ve basınç (yoğunluk) aralıklarıdır. Çözünenin süperkritik akışkan içinde çözünürlüğünün en fazla olduğu basınç ve sıcaklığın belirlenmesi ise, yüksek ürün elde etme hızı sağlamak açısından önemlidir. Çözünenlerin fiziksel özellikleri SFE sürecinde çok önemli bir rol oynar. Bunlar arasında molekül yapıları ve sıcaklık bağımlı özellikleri önem taşır. Bir moleküle polar grupların eklenmesi çözünürlüğünü azaltacağından, ekstraksiyonu için daha yüksek basınç ve/veya sıcaklığa gerek vardır. Molekül yapısı-çözünürlük ilişkileri SINGH ve RIZVI (1995) tarafından özetlenmiştir. Çözünenlerin buhar basıncı da süperkritik akışkanlar içindeki çözünürlüklerini etkiler. Buhar basıncı yüksek olanların süperkritik akışkan içindeki çözünürlükleri de daha fazladır.

Başlıca SFE uygulamaları Çizelge 2 de gösterilmiştir. SFE uygulamalarının büyük bir bölümünü yağ ekstraksiyonu oluşturur. Bu uygulamalar yenebilir yağ, veya yağ ve kolesterol içeriği düşük ürünler elde etmeyi amaçlar. Başarılı seçici SFE uygulamalarının başında kahveden kafeinin ekstrakt edilmesi gelir. Seçici ekstraksiyon süreçleri arasında meyvelerden elde edilen yağ bileşenli karışımlardan uçucu yağların, kakao yağından aroma bileşenlerinin ayırımı sayılabilir. Zenginleştirme amaçlı SFE uygulamaları ise protein konsantrlerinden karotenlerin ayırımı, trigliserid karışımlarından lesitinin ayrılmasıdır.

Karbon dioksit gibi süperkritik akışkanlar hidrokarbon gibi bir çözücü güce sahip olduklarından, yağ sever maddeler için iyi çözücüdürler. Protein ve amino asit gibi su sever biyolojik maddelerin süperkritik akışkanlarda çözünebilmesi için, bu akışkanların içine yüzey etkin maddeler eklenebilir. Yüzey etkin maddeler süperkritik akışkanlar içinde ters miseller oluştururlar ve su sever maddeler bu miseller içinde çözünürler. Süperkritik akışkanın basıncındaki düzenlemelerle misellerin büyüklüğü ve polaritesi değiştirilerek protein ve amino asitlerin seçici ekstraksiyonu yapılabilir. Triptofan (JOHNSTON ve ark., 1989) ve cytochrome C (SMITH ve ark., 1990) gibi maddelerin ters misellerde çözünmesi gözlenmekle beraber, proteinlerin bu ortamdan nasıl ayrılacağı çözümlenemeyen konulardandır.

Çizelge 2: Süperkritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Fraksiyonasyon Uygulamaları

| Uygulama | Kaynak |
|--|---|
| Alkolooid ekstraksiyonu | |
| Kahve ve çaydan kafein ekstraksiyonu | LACK ve SEIDLITZ, 1993 |
| Yağ ekstraksiyonu | |
| Yağ tohumlarından yağ ekstraksiyonu | EGGERS, 1996 |
| Yumurtadan yağ ve kolesterol ekstraksiyonu | BULLEY, 1996 |
| Kakao yağlarının ekstraksiyonu | ROSSI, 1996 |
| Et ve et ürünlerinin yağ ve kolesterolünün azaltılması | CHAO, 1996 |
| Yosunlardan yağ ekstraksiyonu | BALABAN ve ark., 1996 |
| Fındık yağının azaltılması | ÜNAL ve PALA, 1996 |
| Badem yağının ekstraksiyonu | MARRONE ve ark., 1998 |
| Düşük kalorili fıstık elde edilmesi | PASSEY, 1994 |
| Cipslerin yağının azaltılması | VIJAYAN ve ark., 1993 |
| Yağ fraksiyonasyonu | |
| Balık yağının fraksiyonlara ayrılması | NILSSON, 1996 |
| Balık yağından çoklu doymamış yağ asitlerinin izolasyonu | MISHRA ve ark., 1993, PETER, 1996 |
| Gliserid karışımlarının fraksiyonlara ayrılması | SAHLE-DEMESSIE, 1997 KING ve ark., 1997 |
| Soya yağının rafine edilmesi | LIST ve ark., 1993 |
| Soya fosfolipidlerinin zenginleştirilmesi | PETER, 1996 KING, 1998 |
| Kanola yağından trigliserid ve fosfolipidlerin ekst. | TEMELLI ve ark., 1992 |
| Palm yağının işlenmesi | OOI ve ark., 1996 |
| Süt yağının fraksiyonlara ayrılması | BHASKAR ve ark., 1993 |
| Pirinç kepeği yağının fraksiyonasyonu | SHEN ve ark., 1997 |
| Alfa asit ve şerbetçiotu ekstraksiyonu | GARDNER, 1993 |
| Uçucu yağ ekstraksiyonu | SANKAR, 1994 ÖZER ve ark., 1996 CATCHPOLE ve ark., 1997 REVECHON, 1997 |
| Narenciye yağlarının işlenmesi | |
| Portakal kabuğu | TEMELLI ve ark., 1988, 1990 SATO ve ark., 1995, 1998 |
| Limon kabuğu | BARTH ve ark., 1994 |
| Bergamut kabuğu | REVERCHON ve IACUZIO, 1997 |
| Pigment ekstraksiyonu | |
| Havuçtan karotenlerin ekstraksiyonu | BARTH ve ark., 1995 VEGA ve ark., 1996 |
| Sebzelerden α - ve β -karoten ekstraksiyonu | MARSILI ve CALLAHAN, 1993 SPANOS ve ark., 1993 |
| Yaprak protein konsantrelerinden karoten, lutein ekst. | FAVATTI ve ark., 1988 |
| Doğal antioksidan ekstraksiyonu | NGUYEN ve ark., 1994 KING ve ark., 1996 |
| Fermentasyon ortamlarından etanol ekstraksiyonu | GÜVENÇ ve ark., 1998 |
| Protein ekstraksiyonu | |
| Triptofan | JOHNSTON ve ark., 1989 |
| Cytochrome C | SMITH ve ark., 1990 |

Süperkritik Akışkanlarla Fraksiyonasyon (*Supercritical Fluid Fractionation, SFF*)

SFE nin, yalnız başına, karışımları fraksiyonlarına ayırma yeteneği kısıtlıdır. Süperkritik akışkanın yoğunluğuna bağlı fraksiyonasyon, molekül ağırlıkları ve kimyasal yapıları büyük farklılıklar gösteren maddelerden oluşan karışımlar için mümkündür. Böyle olduğu koşullarda bile elde edilmek istenen ürün ile beraber ekstrakt edilecek bileşenler olacağı muhakkaktır.

SFE ile beraber SFF kullanılarak daha tanımlı ürünler elde edilebilir. SFF in en genel yöntemi basıncı ve/veya sıcaklığı kademeli olarak düşürmektir. Bunun yanı sıra doldurulmuş kolonlar izotermal veya sıcaklık gradyanı (NILSSON, 1996; KING ve ark., 1997) ile çalıştırılabilirler. Fraksiyonasyon amaçlı kromatografi de kullanılabilir (*Supercritical Fluid Chromatography, SFC*).

SFE de olduğu gibi SFF uygulamalarının büyük bir bölümü yağ fraksiyonasyonunda yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda amaç değişik fiziksel özelliklere sahip, besin değeri ve kalitesi yüksek yağ ürünleri elde etmektir. Diğer SFF uygulamaları Çizelge 2 de gösterilmiştir.

SFF kullanımındaki başka bir yaklaşım ise, bu süreci hazırlayıcı SFE ile bağlamaktır. Optimal SFE koşulları ve ek SFF (veya SFC) ile istenen ürünün ayrılması ve zenginleştirilmesi, tek başına her iki süreçten biri ile başarlabileninden çok daha ileri gider. Soyadan tokoferoller (KING ve ark., 1996) veya fosfolipidlerin (KING, 1998a) seçici SFE ile ekstraksiyonu ve bunların beraber ekstrakt olan yağdan SFC ile ayrılarak saflaştırılmaları, birleştirilmiş SFE ve SFF sürecinin başarılı uygulamalarındandır.

Süperkritik Akışkanlarla Reaksiyon (*Supercritical Fluid Reaction, SFR*)

Ekstraksiyon ve fraksiyonasyonla sınırlı olan süperkritik akışkanlarla uygulamalar, son yıllarda bu akışkanlarla reaksiyon gerçekleştirme çalışmalarına yönelmiştir. Süperkritik akışkanları, özellikle süperkritik karbon dioksiti, katalizör, çözücü ortam olarak ve/veya başka bir sıvı ortamla beraber kullanarak, reaksiyonun verimini, seçiciliğini ve kinetiğini düzeltmek mümkün olmaktadır.

Süperkritik akışkanlar, başta tepken ve ürünlerin kütle aktarımını arttırmak olmak üzere; sıvı ortamlara göre; reaksiyonlarda özgün avantajlar sağlamaktadırlar. Süperkritik akışkan ortamları, reaksiyonlarda istenen bir kompozisyona sahip "tasarlanmış" ürünler elde edebilme esnekliğini sağlarlar. Çünkü, tepken veya ürünün çözünürlüğü süperkritik akışkanın yoğunluğuna bağlı olduğundan, ürün dağılımı sıcaklık ve basıncın ayarlanması ile kontrol edilebilir. Diğer çekici avantajlar arasında reaksiyonların düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi, ve SFR ı SFE ve/veya SFF ile birleştirilebilme alternatiflerinin bulunmasıdır.

Pek çok enzimin süperkritik karbon dioksit ortamında kararlı olduğu belirlenmiştir (AALTONEN ve RANTAKYLA, 1991). Gıda alanındaki uygulamaların çoğu lipaz enziminin katalizör olarak kullanıldığı esterifikasyon ve transesterifikasyon (asidosis, alkalosis, ve interesterifikasyon) reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar, yağların fiziksel ve fonksiyonel yapılarını değiştirerek, doymamışlık düzeyini artırarak, yüksek değerli, düşük kalorili ve sağlıklı yağ ürünleri üretmeyi amaçlamaktadır. Enzimatik reaksiyonlar, daha seçici ve daha ılımlı koşullarda gerçekleştirildiğinden, diğer kimyasal metotlara tercih edilmektedirler. Süperkritik reaksiyon ortamında lipaz enzimi ile yapılmış çalışmalar Çizelge 3 te özetlenmiştir. Bu çizelgede belirtilenlerin dışında süperkritik karbon dioksit ortamında kolesterol okidaz kullanılarak yapılan oksidasyon çalışmaları da mevcuttur (RANDOLPH ve ark., 1988).

SFR, kesikli, karıştırılan veya sürekli akış reaktörlerinde gerçekleştirilebilir (AALTONEN ve RANTAKYLA, 1991). Bu reaksiyonlar sırasında başlıca parametreler, basınç, sıcaklık, faz dengesi, yağ çözünürlüğü, optimum reaksiyon koşulları, katalizör tipi ve aktivitesi, ortamdaki su içeriği, akış hızı ve ürün alım hızı olarak sıralanabilir (KING, 1998a). Faz dengesi ve çözünürlük sadece süperkritik ortamda yeterli yağ sağlamak için değil aynı zamanda süreci ekonomik ve olabilir kılacak bir ürün elde etme hızını sağlayabilmek açısından da önemlidir. Doğru katalizör (enzim) tipi ve aktivitesi seçilerek reaksiyon için optimum koşulların, ve ortamdaki su içeriğinin enzim aktivitesine etkisinin belirlenmesi önemli ilişkiler arasındadır. Sürekli reaktörlerde yalnızca süperkritik akışkanın hızı değil aynı zamanda tepkenlerin süperkritik ortama verilmiş hızı ve bu ortamdaki çözünürlükleri büyük önem taşımaktadır. Ürün alım hızı, akış hızına bağlı olup reaksiyonun kinetiği ile beraber optimize edilmelidir.

Çizelge 3: Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Lipaz ile Yapılan Reaksiyonlar

| Reaksiyon | Besler | Kaynak |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| Esterifikasyon | miristik asit-etanol | DUMONT ve ark., 1991 |
| Esterifikasyon | butirik asit-glisidol | MARTINS ve ark., 1991 |
| Esterifikasyon | oleik asit-etanol | MARTI ve ark., 1992 |
| Interesterification | palm olein | IU ve ark., 1992 |
| Interesterifikasyon | yüksek stearatlı soya yağı | JACKSON ve ark., 1997 |
| | süt yağı-kanola yağı | YU ve ark., 1992 |
| Asidosis | trilolin-palmitik asit | ERIKSON ve ark., 1990 |
| Asidosis | trilolin-miristik asit | MILLER ve ark., 1991 |
| Asidosis | triolein-stearik asit | NAKAMURA, 1994 |
| Alkolosis | zeytin yağı, soya yağı-metanol | JACKSON ve KING, 1996 |
| Alkolosis/ Gliserolosis | soya yağı-gliserol, 1, 2-propandiol, | JACKSON ve KING, 1997 |
| | etilen glkol | |
| Gliserolosis | bitkisel yağlar-gliserol | TEMLLI ve ark., 1996 |

Süperkritik karbon dioksitin bir alternatifi de sub- veya süperkritik sudur. Su bu durumda hem çözücü ortam hem de trigliseridlerin hidrolizinde tepken olarak kullanılabilir. Kritik sıcaklık ve basıncı karbon dioksite göre oldukça yüksek (374°C, 22 MPa) olan su, polar veya polar olmayan maddeleri çözme kapasitesine sahiptir. HOLLIDAY ve arkadaşları (1997) soya, keten tohumu, ve hindistan cevizi yağlarını bu ortamda hidrolize etmişlerdir.

SFR alanında özetlenen bu çalışmalar doğrultusunda araştırılması gereken konular,

- Katalizörlerin (enzimlerin) ömrü; basınç, sıcaklık ve suya karşı duyarlılıkları,
- Yeni katalizör (enzim) gereksinimleri,
- Süperkritik karbon dioksitin katalizör ve tepken olarak kullanılabilmesi reaksiyonlar,
- Süperkritik su ortamında seçici sentezlerin yapılabilmesi,
- Karbon dioksit ve su dışındaki süperkritik ortamlarda reaksiyon yapılabilme olasılığı,
- Süperkritik ortam dışındaki veya karışık durumlarda reaksiyon yapılabilme olasılığı,
- Süperkritik ortamlarda karışık tepkenlerin kullanılabilmesi (örneğin, alkolosis),
- Ters miseller içinde enzimatik reaksiyon gerçekleştirilebilmesi ve
- Reaksiyon kinetiğidir.

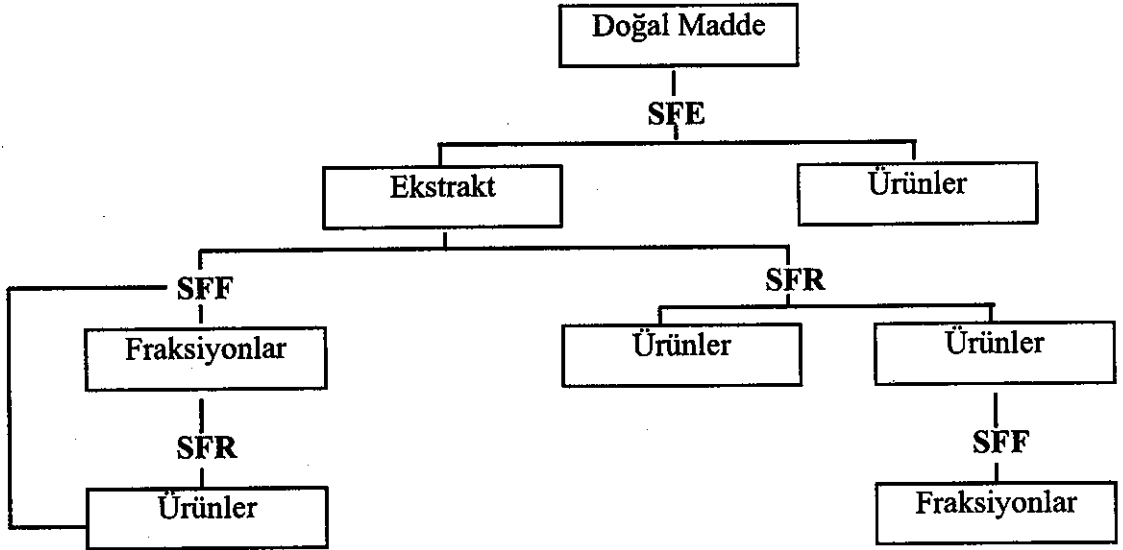
SFE, SFF (veya SFC) ve SFR Kombinasyonları-Yeni Akımlar, Gereksinimler

Bundan önceki bölümlerde, süperkritik akışkanların, biyolojik maddeleri ekstraksiyon, fraksiyonasyon, izolasyon ve reaksiyon yolu ile kullanışlı ve değerli endüstriyel ürünlere dönüştürmede bir teknolojik yaklaşım olarak kullanıldığının örnekleri verilmiştir. Süperkritik akışkanların kullanımı yüksek sermaye gerektirdiğinden, tesislerin ekstraksiyon dışında uygulamalarda da kullanımı zorunludur. Şekil 1, istenilen ürünlerin elde edilebilmesi için kullanılacak değişik süreçlerin dizimini vermektedir.

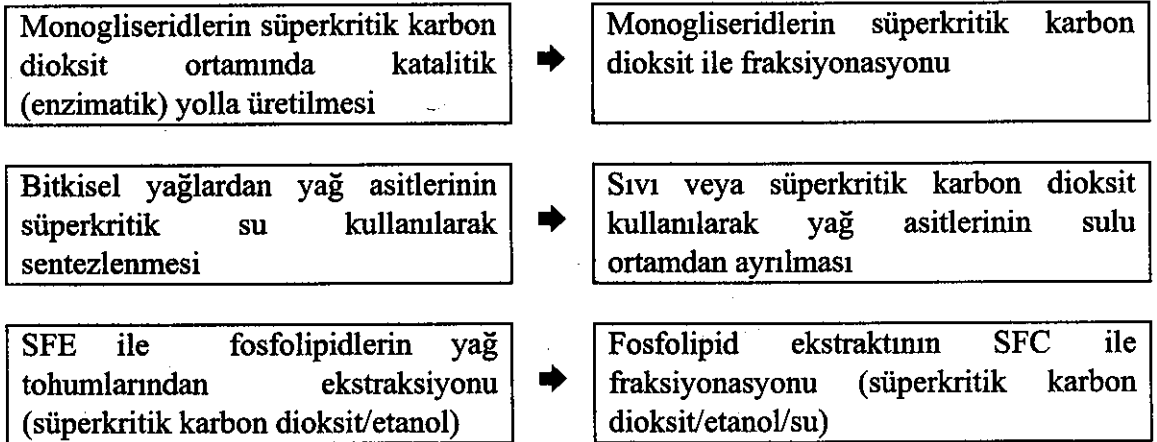
SFF veya SFR, direk doğal maddelere uygulanabilmekte beraber, daha tanımlı bir fraksiyon veya ürün elde edebilmek için, hazırlayıcı bir SFE aşamasından sonra temel işlemler olarak kullanılmaları daha uygundur. Bu süreçler diziminin, özellikle yağ endüstrisindeki uygulamaları Şekil 2 de özetlenmiştir.

Süperkritik akışkanların kullanıldığı yeni süreç ve süreçler dizimlerinin geliştirilmesinde, veya süreçlerin ölçek büyütmesindeki çalışmalara destek amaçlı; ticari olarak mevcut; analitik ölçekli SFE ve SFC donanımlarının kullanılması önem kazanmaktadır (KING, 1998b). Bu donanımların araştırmalarda kullanılması, zaman ve para kazanımı açısından büyük önem taşımaktadır. Analitik SFE donanımlarının başlıca özellikleri, küçük ve taşınır olabilmeleri dolayısı ile ziraat alanlarında yerinde analiz ve araştırma imkanı sağlamaları (KING, 1998a), az mune ve süperkritik akışkan ihtiyacı, statik ve/veya dinamik ekstraksiyon yapılabilmesi, sıvı çözücüler ekleme im-

kani, geniş sıcaklık ve basınç aralıkları, otomasyon alternatifi ile kısa sürede çok veri alınabilmesi, değişik ekstrakt ve fraksiyon toplama seçenekleri, diğer analiz donanımları (SFC, GC, HPLC, FTIR gibi) ile bağlantılı çalışabilmeleridir. SFE donanımında bazı değişikliklerle SFR araştırmaları da yapmak mümkündür (KING, 1998b). SFE ve SFC nin gıdaların ve biyolojik maddelerin analizinde (ilaç ve kimyasal kalıntılar, vitamin, yağ, renk, koku ve tat maddeleri) kullanılması da yaygınlaşmaktadır (DEAN, 1993). Analitik SFE ve SFC, gıdaların ve biyolojik maddelerin süperkritik akışkanlarla işlenmesi sırasında gereksinim duyulan bazı fizikokimyasal verileri (difüzyon katsayıları, çözünürlük ölçümleri, faz dağılım katsayıları, tikel molar hacim, kritik nokta, gibi) de elde etmek için kullanılabilir (KING, 1998b).



Şekil 1. Süperkritik Akışkanlar Kullanarak Değişik Ürünler Elde Edebilmenin Yolları (KING, 1998a)



Şekil 2. Süperkritik Akışkanlarla Gerçekleştirilebilecek Süreçler Dizimi (KING, 1998a)

Süperkritik akışkanlarla süreç veya donanım tasarımı, ve süreçlerin ölçek büyütmesinde, termodinamik ve aktarım özelliklerine gereksinim duyulur. Bunların başında faz dengesi, çözünürlük, difüzyon katsayısı ve vis-

kozite gelir. Gıdalar ve biyolojik maddeler hakkındaki bu bilgiler oldukça sınırlıdır. Veri tabanının büyük bir çoğunluğu yağlar (yağ asitleri, yağ asidi metil ve etil esterleri, gliseridler) ile ilgilidir. Yağların faz dengeleri, (LIRA, 1996) çözünürlükleri (MAXWELL, 1996), difüzyon katsayıları (SUAREZ, 1998) ile ilgili derlemeleri literatürde bulmak mümkündür. Viskozite çalışmaları ise oldukça kısıtlıdır (YENER ve ark., 1998). Yağ konsantrasyonu yüksek olan süperkritik akışkan ortamlarında difüzyon katsayısı ölçümleri de mevcuttur (TUAN ve ark., 1999).

Süperkritik akışkan-biyolojik madde sistemlerinde termodinamik ve aktarım özelliklerinin ölçülmesi yanı sıra bunların sistem parametreleri, biyolojik maddelerin moleküler veya fiziksel özellikleri ile öngören bağıntılar elde edilmesi gerekmektedir. SFE sistemlerinin modellenmesi de genişlemesi gereken çalışma alanlarındandır.

SFE, SFF ve SFR in gıdaların ve biyolojik maddelerin işlenmesinde daha etkin kullanılabilmesi için gereken çalışmalar,

- SFE, SFF ve SFR in dizisel kullanıldığı süreçlerin tasarlanması ve uygulanması,
- Analitik ölçütlü SFE ve SFC nin süreç tasarımında ve geliştirilmesinde kullanılması,
- Süperkritik suyun SFE, SFF ve SFR da daha çok kullanımının araştırılması,
- Biyolojik maddelerin işlenmesine uygun başka akışkan sistemlerinin araştırılması,
- Süperkritik akışkanların biyolojik sistemlerin morfolojileri ve fonksiyonları üzerindeki etkilerinin incelenmesi,
- Termodinamik ve aktarım özelliklerine ait veri tabanının genişletilmesi,
- Termodinamik ve aktarım özelliklerini öngören denklemlerin bulunması,
- Çoklu bileşenli biyolojik sistemlerde bileşenlerin etkileşimlerinin belirlenmesi ve
- Moleküler yapı ve basınç etkileşimlerinin detaylandırılmasıdır.

KAYNAKLAR

- AALTONEN, O., RANTAKYLA, M. 1991. Biocatalysis in supercritical CO₂. Chemtech., 21, 240-248.
- BALABAN, M.O., O'KEEFE, S., POLAK, J.T. 1996. Supercritical fluid extraction of algae. "In Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 247-266.
- BARTH, D., CHOUCHE, D., PORTA, G.D., REVERCHON, E., AND PERUT, M. 1994. Desorption of lemon peel oil by supercritical carbon dioxide: deterpenation and psoralens elimination. J. Supercritical Fluids, 7(3):177-183.
- BARTH, M.M., ZHOU, C., KUTE, K.M., AND ROSENTHAL G.A. 1995. Determination of optimum conditions for supercritical fluid extraction of carotenoids from carrot (*Daucus carota L.*) tissue. J. Agric. Food Chem., 43(11):2876-2878.
- BHASKAR, A.R., RIZVI, S.S.H., SHERBON, J.W. 1993. Anhydrous milk fat fractionation with continuous supercritical carbon dioxide, J. Food Sci., 58(4):748-752.
- BULLEY, N.R. 1996. Supercritical fluid extraction of egg lipids. "In Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 213-219.
- CATCHPOLE, O.J., GREY, J.B., AND SMALLFIELD B.M. 1996. Near-critical extraction of sage, celery, and coriander seed. J. Supercritical Fluids, 9(4):273-279.
- CHAO, R.R. 1996. Supercritical CO₂ extraction of meat products and edible animal fats for cholesterol reduction. "In Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 230-246.
- DEAN, J.R. 1993. Applications of supercritical fluids in food science. "In Applications of Supercritical Fluids in Industrial Analysis, Ed. J.R. Dean", Blakie Academic & Professional, London, p.130-158.
- DUMONT, T., BARTH, D., PERRUT, M. 1991. Continuous synthesis of ethyl myristate by enzymatic reaction in supercritical carbon dioxide. "In Proceedings of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluids, Ed. M.A. McHugh", Johns Hopkins University, Baltimore, MD, p. 150-153.
- EGGERS, R. 1993. Design and operation of the pressure vessels used in near-critical extraction processes. "In Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Eds. M.B. King, T.R. Bott", Blakie Academic & Professional, London, p. 232-260.
- EGGERS, R. 1996. Supercritical fluid extraction of oilseeds/lipids in natural products. "In Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 35-64.
- ERICKSON, J.C., SCHYNS, P., COONEY, C.L. 1990. Effect of pressure on an enzymatic reaction in a supercritical fluid. AIChE J., 36:299.
- FAVATI, F., KING, J.W., FRIEDRICH, J.P., AND ESKINS, K. 1988. Supercritical CO₂ extraction of carotene and lutein from leaf protein concentrates. J. Food Science, 53(5):1532-1536.

- GARDNER, D.S. 1993. Commercial scale extraction of alpha acids and hop oils with compressed CO₂. "in Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents, Eds. M.B. King, T.R. Bott", Blakie Academic & Professional, London, p. 84-100.
- GÜVENÇ, A., MEHMETOĞLU, Ü., ÇALIMLI, A. 1998. Supercritical CO₂ extraction of ethanol from fermentation broth in a semi-continuous system. *J. Supercritical Fluids*, 13(1-3):325-329.
- HOLLIDAY, R.L., KING, J.W., LIST, G.R. 1997. Hydrolysis of vegetable oils in sub- and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(3):932-935.
- JACKSON, M.A., KING, J.W. 1996. Methanolysis of seed oils in flowing supercritical carbon dioxide. *JAOCS*, 73(3):353-356.
- JACKSON, M.A., KING, J.W. 1997. Lipase-catalysed glycerolysis of soybean oil in supercritical carbon dioxide. *JAOCS*, 74(2):103-106.
- JACKSON, M.A., KING, J.W., LIST, G.R., NEFF, W.E. 1997. Lipase-catalysed randomization of fats and oils in flowing supercritical carbon dioxide. *JAOCS*, 74(6):635-639.
- JOHNSTON, K.P., MCFANN, G.J. LEMERT, R.M. 1989. Pressure tuning of reverse micelles for adjustable solvation of hydrophiles in supercritical fluids. "in *Supercritical Fluid Science and Technology*, Eds. K.P. Johnston, J.M.L. Penninger", American Chemical Society, Washington DC, p. 140-163.
- KING, J.W., FAVATI, F., TAYLOR, S.L. 1996. Production of tocopherol concentrates by supercritical fluid extraction and chromatography. *Sep. Sci. Tech.*, 31(13):1843-1857.
- KING, J.W., SAHLE-DEMESSIE, E., TEMELLI, F., TEEL, J.A. 1997. Thermal gradient fractionation of glyceride mixtures under supercritical fluid conditions. *J. Supercritical Fluids*, 10: 127-137.
- KING, J.W. 1998a. Sub- and supercritical fluid processing of agrimaterials: Extraction, fractionation and reaction modes. "presented in NATO ASI, *Supercritical Fluids-Fundamentals and Applications*", Kemer, Turkey.
- KING, J.W. 1998b. Utilization of analytical scale SFE and SFC in support of supercritical fluid process development. "presented in NATO ASI, *Supercritical Fluids-Fundamentals and Applications*", Kemer, Turkey.
- LACK, E., SEIDLITZ, H. 1993. "Commercial scale decaffeination of coffee and tea using supercritical CO₂" in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, Eds. M.B. King, T.R. Bott", Blakie Academic & Professional, London, p. 101-139.
- LIRA, C.T. 1996. Thermodynamics of supercritical fluids with respect to lipid containing systems. "in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p.1-19.
- LIST, G.R., KING, J.W., JOHNSTON, J.H., WARNER, K., MOUNTS T.L. 1993. Supercritical CO₂ degumming and physical refining of soybean oil. *JAOCS*, 70(5):473-476.
- MARRONE, C., POLETTO, E., REVERCHON, E, STASSI, A. 1998. Almond oil extraction by supercritical CO₂: experiments and modeling. *Chem. Eng. Sci.*, 53(21):3711-3718.
- MARSILI, R. AND CALLAHAN, D. 1993. Comparison of a liquid solvent extraction technique and supercritical fluid extraction for the determination of α - and β - carotene in vegetables. *J. Chromatographic Science*, 31:422-428.
- MARTINS, J.F., BARREIROS, S.F., AZEVEDO, E.G., NUNES DA PONTE, M. 1993. Lipase catalysed esterification of glycidol in near critical carbon dioxide. "in *Proceedings of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluids*, Ed. M.A. McHugh", Johns Hopkins University, Baltimore, MD, p. 406-407.
- MARTY, A., CHULALAKSANANUKUL, W., WILLEMONT, R.M.,CONDORET, J.S. 1992. Kinetics of lipase-catalyzed esterification in supercritical CO₂. *Biotechnol. Bioeng.*, 39(3):273-280.
- MAXWELL, R.J. 1996. Solubility measurement of lipid constituents in supercritical fluids. "in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 20-34.
- MILLER, D.A., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. 1991. Enzyme-catalyzed interesterification of triglycerides in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(5):939-946.
- MISHRA, V.K., TEMELLI, F., OORAIKUL, B. 1993. Extraction and purification of \sim -3 fatty acids with an emphasis on supercritical fluid extraction- A review. *Food Res. Int.* 26:217-226.
- NAKAMURA, K. 1994. Biochemical reactions in supercritical fluids. "in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Ed. S.S.H. Rizvi", Blakie Academic & Professional, London, p. 54-61.
- NILLSON, W.B. 1996. Supercritical fluid extraction and fractionation of fish oils. "in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 180-212.
- NGUYEN, U., EVANS, D.A., FRANKMAN, G. 1994. Natural antioxidants produced by supercritical extraction., "in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Ed. S.S.H. Rizvi", Blakie Academic & Professional, London, p. 103-113.
- OOI, C.K., BHASKAR, A., YENER, M.E., TUAN, D.Q. HSU, J., RIZVI, S.S.H. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil, *JAOCS*, 73(2):233-237.
- ÖZER, E.Ö., PLATIN, S., AKMAN, U., HORTAÇSU, Ö. 1996. Supercritical carbon dioxide extraction of spearmint oil from mint-plant leaves. *Can. J. Chem. Eng.*, 74:920-928.
- PASSEY, C.A. 1994. Commercial feasibility of supercritical extraction plant for making reduced-calorie peanuts. "in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Ed. S.S.H. Rizvi", Blakie Academic & Professional, London, p. 223-243.

- RANDOLPH, T.W., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. 1988. Enzyme catalyzed oxidation of cholesterol in supercritical carbon dioxide. *AIChE J.*, 34(8):1354-1360.
- REVERCHON, E. 1997. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercritical Fluids*, 10:1-37.
- REVERCHON, E., IACUZIO, G. 1997. Supercritical desorption of bergamot peel oil from silica-gel-experiments and mathematical modelling. *Chem. Eng. Sci.*, 52(20):3553-3559.
- RIZVI, S.S.H., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A., DANIELS, J.A. 1986a. Supercritical fluid extraction: Fundamental principles and modeling methods. *Food Tech.*, 40(6):55-65.
- RIZVI, S.S.H., DANIELS, J.A., BENADO, A.L., ZOLLWEG, J.A. 1986b. Supercritical fluid extraction: Operating principles and food applications. *Food Tech.*, 40(7):57-64.
- RIZVI, S.S.H., YU, Z.R., BHASKAR, A.R., CHIDAMBARA RAJ C.B. 1994. Fundamentals of processing with supercritical fluids. "in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Ed. S.S.H. Rizvi", Blakie Academic & Professional, London, p. 1-26.
- ROSSI, M. 1996. Supercritical fluid extraction of cocoa and cocoa products. "in *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List", AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 220-229.
- SAHLE-DEMESSIE, E. 1997. Fractionation of glycerides using supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(11):4906-4913.
- SANKAR, K.U. 1994. Supercritical fluid carbon dioxide technology for extraction of spices and high value-bio-products. "in *Supercritical Fluid Processing of Food and Biomaterials*, Ed. S.S.H. Rizvi", Blakie Academic & Professional, London, p. 155-167.
- SATO, M., GOTO, M., AND HIROSE, T. 1995. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34(11):3941-3946.
- SATO, M., GOTO, M., KODAMA, A. HIROSE, T. 1988. New fractionation process for citrus oil by pressure swing adsorption in supercritical carbon dioxide. *Chem. Eng. Sci.*, 53(24):4095-4104.
- SHEN, Z., PALMER, M.V., TING, S.S.T., FAIRCLOUGH, R.J. 1997. Pilot scale extraction and fractionation of rice bran oil using supercritical carbon dioxide. *J. Agric. Food Chem.*, 45(12):4540-4544.
- SINGH, B., RIZVI, S.S.H. 1995. Bioseparations with supercritical fluids. "in *Bioseparation Processes in Foods*, Eds. R. K. Singh, S.S.H. Rizvi", Marcel Dekker, NY, p. 59-111.
- SPANOS, G.A., CHEN, H.C., AND SCHWARTZ, S.J. 1993. Supercritical CO₂ extraction of β -carotene from sweet potatoes. *J. Food Sci.*, 53(4):817-820.
- SUAREZ, J.J., MEDINA, I., BENADO, J.L. 1998. Diffusion coefficients in supercritical fluids: available data and graphical correlations. *Fluid Phase Equil.*, 153:167-212.
- TEMELLI, F., CHEN, C.S., AND BRADDOCK, R.J. 1988. Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. *Food Technol.*, 42(6):145-150.
- TEMELLI, F., O'CONNELL, J.P., CHEN, C.S. AND BRADDOCK, R.J. 1990. Thermodynamic analysis of supercritical carbon dioxide extraction of terpenes from cold pressed orange oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29(4):618-624.
- TEMELLI, F. 1992. Extraction of triglycerides and phospholipids from canola with supercritical carbon dioxide. *J. Food Sci.* 57(2):440-442 and 457.
- TEMELLI, F., KING, J.W., LIST, G.R. 1996. Conversion of oils to monoglycerides by glycerolysis in supercritical carbon dioxide media. *JAOCS*, 73(6):699-706.
- TUAN, D.Q., YENER, M.E., ZOLLWEG, J.A., HARRIOTT, P., RIZVI, S.S.H. 1999. Steady-state parallel plate apparatus for measurement of diffusion coefficient in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(2): 554-561.
- ÜNAL, M., PALA, M. 1996. Süperkritik ekstraksiyon yöntemiyle fındık yağının azaltılması ve yağ asitlerinin difüzyon katsayıları ile çözünürlüğünün belirlenmesi. *Gıda Teknolojisi*, 1(5).
- VEGA, P.J., BALABAN, M.O., SIMS, C.A., O'KEEFE, S.F., AND CORNELL, J.A. 1996. Supercritical carbon dioxide extraction efficiency for carotenes from carrots by RSM. *J. Food Sci.*, 61(4):757-759, 765.
- VIJAYAN, S., BYSKAL, D.P., BUCKLEY, L.P. 1993. Separation of oil from fried chips by a supercritical extraction process. "in *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents*, Eds. M.B. King, T.R. Bott", Blakie Academic & Professional, London, p. 75-92.
- YENER, M.E., KASHULINES, P., RIZVI, S.S.H., HARRIOTT, P. 1998. Viscosity measurement and modeling of lipid-supercritical carbon dioxide mixtures. *J. Supercritical Fluids*, 11(3):151-162.
- YU, Z.R., RIZVI, S.S.H., ZOLLWEG, J.A. 1992. Enzymatic esterification of fatty acid mixtures from milk fat and anhydrous milk fat with canola oil in supercritical carbon dioxide. *Biotechnol. Prog.*, 8(6):508-513.