

Süperkritik Akışkanlar Teknolojisi

D. Şule PEKYARDIMCI

Ankara Üniversitesi, Fen Fak. Kimya Bölümü — Beşevler - ANKARA

ÖZET :

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, biyolojik materyallere ve gıda maddelerine uygulanan yeni bir tekniktir. Bu teknik, gaz özelliğine benzer davranış gösteren belirli sıvıların çözme özelliklerinden yararlanarak, gıda ve ilaç sanayinde önemli maddelerin elde edilmesinde, ayrıca, çözücü ve safsızlıkların uzaklaştırılması işlemlerinde alternatif olarak kullanılabilir yeni bir tekniktir. Bu derlemede, süperkritik akışkanların temel özellikleri ve SC ekstraksiyon gıda uygulamaları sunulmuştur.

SUMMARY :**SUPERCRITICAL FLUID PROCESSING**

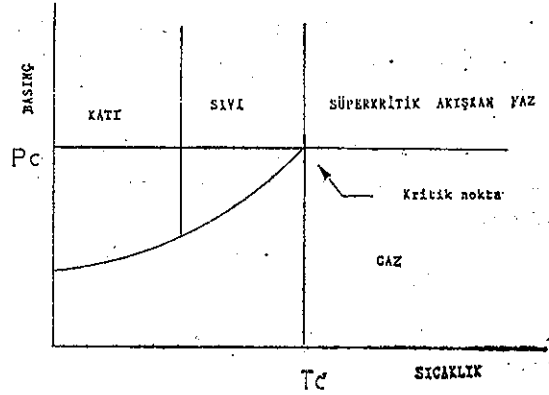
Supercritical (SC) extraction is a new technique used in processing foodstuffs and biological materials. Based on the solvent properties of certain gas-like fluids, the processing technique offers considerable promise in removing impurities or recovering valuable substances from compounds and products. In this article, the main features of supercritical fluids and food applications of SC extraction are presented.

GİRİŞ :

Süperkritik ekstraksiyon ve distilasyon biyolojik materyallerde ve gıda maddelerinde kullanılan yeni bir tekniktir. Süperkritik akışkanların çok iyi çözücü olduklarının anlaşılması, yaklaşık 100 yıl önceye dayanır. NaCl ve KBr gibi bazı inorganik tuzların, etanolün kritik sıcaklığı olan 234°C'in üzerinde çözünmeleri dikkati çekmiş ve araştırmalar yoğun bir şekilde başlamıştır. Bu araştırmalar sonunda, basınç arttıkça tuzların çözündüğü, basınç kalkınca da çöktüğü gözlenmiştir (McHugh, 1986). Süperkritik akışkan ekstraksiyonu distilasyonu ve ekstraksiyona benzer bir proses olarak tanımlanır ve bu ayırma yöntemi için «destraksiyon» terimi önerilmiştir (Zosel, 1980). Bu teknoloji klasik yöntemlere göre daha avantaj-

lı olduğundan, ekstraksiyon ve fraksiyonlama için önemli bir alternatiftir.

Önce süperkritik akışkanın özelliklerine bakalım (Şekil 1). Maddenin katı, sıvı ve gaz



Şekil 1. Saf bir maddenin basınç sıcaklık faz diyagramı.

halinde bulunduğu bilinmektedir. Ancak gazlar kritik sıcaklıklarının üstünde ısıtılır ve basınç uygulanırsa «Süperkritik Faz» adı verilen 4. bir faza geçerler. Bir maddenin kritik sıcaklığı (Tc), o sıcaklığın üstünde ne kadar basınç uygulanırsa uygulansın sıvılaştırılmayacağı sıcaklıktır. Bu sıcaklıktaki basınç de kritik basıncıdır (Pc). Bu diyagramda Pc-Tc'nin üstündeki bölgede bulunan süperkritik akışkanların sıvı gaz arası özellikleri vardır. Sıvıya benzer yoğunlukları ve bir sıvı çözücü gibi fonksiyonları vardır. Bu akışkanların en önemli özellikleri basınç ve sıcaklık ile değişen yoğunluklarıdır. Bir P basıncında sıcaklık artarsa veya bir T sıcaklığında basınç düşerse yoğunluk azalır. Bu özelliği ile ilgili olarak, sıcaklık ve yoğunluk değiştirilerek fraksiyonlama yapmak mümkün olmaktadır. Bu akışkanların, kritik noktoları civarında sıkıştırılabilir özellikleri çok fazladır. Bu civarda basınç ve sıcaklıkta yapılacak küçük bir değişiklik, büyük yoğunluk değişimlerine sebep olur. Bu akışkanların yüksek yoğunluklarında normalde gaz fazda çok az çözünen maddeler, daha fazla çözünürler. Bir SC akışkanın çözücü gücü, onun yoğunluğuna ve madde ile akışkan arasındaki ilgiye bağlıdır. Bunlar, yük-

sek diffüzyon özellikleri sayesinde maddelere çok çabuk nüfuz ederler. Viskozite ve yüzey gerilimleri de küçük olduğundan bunları pompalamak için daha az enerji kullanılır. Ekstraksiyon işlemi bittikten sonra ürünler, basınç düşürülerek veya sıcaklık artırılarak geride herhangi bir artık kalmaksızın alınabilir. Çünkü kullanılan çözücü atmosferik basınçta gaz olduğundan tamamen üründen ayrılır ve geride hiç artık madde kalmaz. Süperkritik akışkanların bir ayırma tekniği olarak kullanılmasında birçok avantaj vardır. Bunlardan en önemlileri şunlardır.

1 → Gıda ve ilaçlardaki çözelti kalıntılarının insan sağlığına ve çevreye zararını en aza indirmek.

2 — Enerji maliyetini düşürmek.

3 — Daha yüksek kalitede ürünler elde etmek.

SIVILARIN SEÇİMİ : Farklı maddelerin farklı kritik sıcaklık ve basınçları vardır (Tablo 2).

Tablo 2. Bazı Bileşiklerin Kritik Özellikleri.

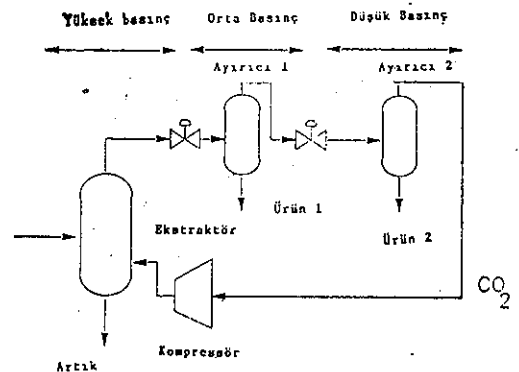
	Kritik sıcaklık (°C)	Kritik basınç (atm)
Su	374	218
Etilen	9,9	50,5
Kloro - triklorometan	28,8	38,2
Karbondioksit	31	72,9
Etan	32,2	48,2
Propan	96,7	42
Dimetileter	126,9	52,6
Amonyak	132,3	111,3
Benzen	288,9	48,3

Bir uygulamada doğru sıvının seçimi için bu kritik özellikler çok önemlidir. Kritik basınç çok yüksekse basınca dayanıklı malzemenin maliyeti yüksek olur. Kritik sıcaklık çok yüksekse gıda ve ilaç sanayinde kullanılan ısıya hassas maddeler tahrip olur. Örneğin, su ucuz ve yaygın bir çözücüdür. Ancak onun Tc ve Pc'si gıda uygulamaları için çok yüksektir. NH₃ gibi bazı maddeler toksiktir. Propan patlayıcıdır

ve yüksek basınçlarda kullanmak tehlikeli olabilir. Bu gazlar içinde gıda sanayinde kullanılmak üzere en uygunu CO₂'dir CO₂ toksik değildir, düşük Tc değerinden dolayı düşük sıcaklıklarda ekstraksiyon yapılabilir. Gıdalardan oksijeni elimine ederek, oksitlenme reaksiyonlarını minimuma indirir. İnterttir, korosiv değildir, viskozite ve yüzey gerilimi küçük, diffüzyon özelliği büyüktür. Onun bu özelliklerinden dolayı SC CO₂ yiyecek ve içeceklerde rahatlıkla kullanılabilir.

SC CO₂'DE MADDELERİN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ:

CO₂ apolar bir madde olduğundan, apolar maddeleri çözer. Düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar; lipofilik organik bileşikler (hidrokarbonlar, esterler, eterler) kolayca ekstrakte edilir (Walsh, 1986; Dobbs, 1986; Dobbs, 1987). Karbonhidratlar ve aminoasitlerde bulunan hidroksil ve karboksil grupları çözünürlüğü azalttığından bu yöntemle ekstrakte edilemezler. Ekstraktların fraksiyonlara ayrılabilmesi farklı buhar basıncı göstermeleri durumunda mümkündür. Şekil 2'de tipik bir ekstraksiyon prosesi

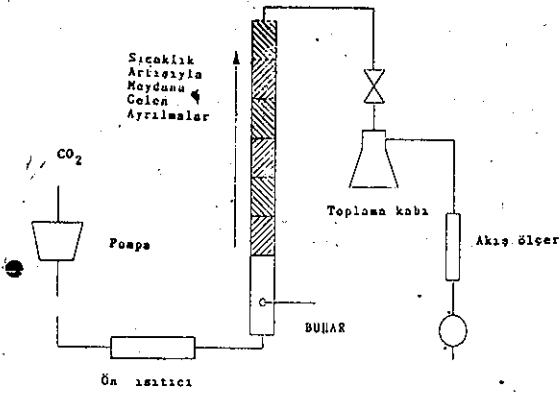


Şekil 2. SC Ekstraksiyon akış diyagramı.

görülmektedir. Süperkritik akışkan, ekstrakte edilecek maddenin içinde bulunduğu yüksek basınçlı bir ekstraksiyon kabına pompalanır. Bu arada sıcaklık ve basınç ayarlaması yapılır. Akışkanın yüksek basınçta yoğunluğu, yüksek olduğundan, bazı komponentler çözünür ve ekstrakte edilir. Artık, kabın altından alınır. CO₂ ile çözünen madde karışımı da ekstraksiyon kabından ayırıcıya gider. Burada basınç düşürülerek çözücü gücü azaltılır. Yüksek buhar basıncı olanlar ürün 1 olarak ayrılır. Kalan kom-

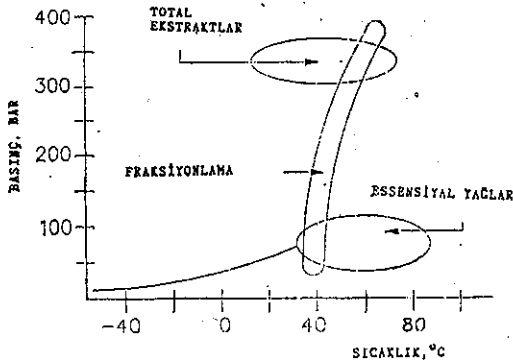
ponentleri taşıyan akışkan diğer ayırıcıya gelir. Burada basınç biraz daha düşürülür ve alttan ürün II alınır. İçinde çözünmemiş madde kalmamış olan ve düşük basınçta bulunan SC madde pompayla tekrar ekstraktöre döner.

Bu yöntem bir alternatif olarak bu işlem, sabit basınçta, sıcaklığı değiştirerek de yapılabilir (Şekil 3). Bu yöntemle balık yağlarından Omega-3 yağ asitleri konsantre edilmiştir (Nilsson, 1988; Rizvi, 1988).



Şekil 3. SC CO₂ ile kolon tipi ayırma.

Süperkritik CO₂ kullanarak ekstraksiyon ve fraksiyonlama işlemlerini yaparken sistemin P ve T değerleri ekstrakte edilecek maddeye büyük ölçüde bağlıdır. Gıda uygulamaları için uygun olan basınç ve sıcaklık değerleri Şekil 4'de gösterilmektedir. Essansiyel yağları ekst-



Şekil 4. SC CO₂ uygulamaları.

rakte etmek için çok fazla çözücü gücüne gerek olmadığından işlem kritik noktaya yakın, düşük basınçlarda gerçekleştirilebilir. Total ekstraktler için daha yüksek basınçlar gerek-

mektedir. Ekstraksiyon işleminden sonra çözünen maddeler basınç ve sıcaklık değişimleri yapılarak fraksiyonlara ayrılabilir.

GIDA UYGULAMALARI

SC CO₂ ekstraksiyonunun en yaygın uygulaması kahvenin kafeininin alınma işlemidir (Mathias, 1984). Bu yöntemle taneciklerdeki kafein % 3'den % 0,02'ye kadar düşürülebilir. Bugüdünyada bu temele dayalı 2 fabrika bulunmaktadır. Bunlardan biri 30.000 ton kapasite ile Almanya'da, diğeri ise 25.000 ton kapasite ile ABD'de faaliyet göstermektedir.

SC CO₂ kullanarak çalışan, bira endüstrisinde şerbetçiotu ekstrakte etmede yararlanılan bir üçüncü fabrika da Avustralya'da bulunmaktadır (Vollbrecht, 1982). Bu bitkinin tat verici bileşenlerinin bulunduğu reçineler klasik olarak diklorometanla ekstrakte edilir. Ancak işlem sonunda üründe ppm seviyesinde çözücü kalmaktadır. Bu maddenin kanserojen etkisi üzerinde ciddi endişeler bulunmaktadır. Şerbetçiotu bitkisinin ekstraksiyonu, aromada herhangi bir kayıp olmaksızın SC CO₂ kullanarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Gardner, 1987).

POTANSİYEL UYGULAMALAR

Süperkritik akışkanlar doğal tadın ekstrakte edilmesi veya konsantre edilmesi için ideal bir yöntemdir. Onun için uygulama alanı oldukça geniştir. Baharatlardan oleoreçinleri ekstrakte etmekte kullanmak mümkündür. Karabiberden esansiyel yağlar ve piperidin, kırmızı biberden alkaloidler bu yolla ekstrakte edilmiştir (Caragay, 1981). Ayrıca, baharat olarak kullanılan karanfilden eugenol, tarçından sinamik aldehit, kimyondan limonen ve karvon, nane yapraklarından mentol ve menton, gülden geraniöl ve sitronella SC CO₂ kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Bunların dışında limonun ve meyvaların tadını veren bileşikler de aynı yöntemle elde edilmişlerdir (Randall, 1971; Schultz, 1967).

Yamaguchi ve arkadaşları 40°C ve 250 km/cm³ basınçta, SC CO₂ kullanarak karoteno-

idler ile onun mono ve diesterlerini ekstrakte etmişlerdir (Yamaguchi, 1986). Farati ve arkadaşları da yaprak proteini konsentrelerinden SC CO₂ ile lutein ve karotenin ekstrakte ettiklerini belirtmişlerdir (Farati, 1988).

Tüketilen bitkisel, hayvansal ve çekirdek yağlarının SC CO₂ kullanılarak ekstrakte edilmesi ve fraksiyonlanması ile yoğun bir ilgi bulunmaktadır. Bu işlemler klasik yolla yapıldığında çözücü olarak kullanılan hexan gıdalarda ppm seviyesinde bulunmuştur. Halbuki bu işlemler SC CO₂ ile yapıldığında bu risk tamamen ortadan kalkmaktadır. Bu tür ekstraksiyonda sistem dizaynı için iki türlü bilgi gerekmektedir. Süperkritik faz ile tohum arasındaki yağ denge dağılımı ve tohumdan çözücüye yoğun kütle transfer hızı bilinmelidir. Soya fasulyesi yağının (Friedrich, 1982) kanola çekirdeği yağının (Fattari, 1988) palmye yağının (Taniguchi, 1987) hardal yağının (Christianson, 1984) mısır yağının (List, 1984) ve keten tohumu yağının ekstraksiyonu bu yolla gerçekleştirilmiştir. Tohumun partikül büyüklüğünün ve nem miktarının etkileri, CO₂ akış hızı, kabın ebatları gibi tohum yağ verimini etkileyen faktörler araştırılmıştır. Soya fasulyesi için SC CO₂ ile ekstrakte edilen yağın oksitlenmeye dayanıklılığı klasik yöntemle göre daha düşüktür. Çünkü doğal antioksidanlar olan fosfatitler SC CO₂ ile ekstrakte edilemezler. Yüksek kaynama noktalı yağ asitlerini, klasik yöntemle konsantrasyon ederken veya ayırırken, vakum distilasyonu ve yüksek sıcaklık gereğinden, bu işlemler sırasında termal parçalanmadan kaçınmak imkansızdır. Halbuki yüksek sıcaklıklara gerek olmadan SC CO₂ kullanarak aynı işlemleri yapmak mümkündür. Bu yolla

iki karbon atomu farklı yağ asidi etil esterlerin ayrılması gerçekleştirilmiştir (Arai, 1986).

SC CO₂, daha düşük basınçlarda yağların kokularını gidermekte de kullanılabilir. Bir çok ülkede kullanımı oldukça yaygın olan patates cipsinin ağırlığının % 40'ı yağdır. Bu yağın yarısı bu yöntemle uzaklaştırılmış ve elde edilen yağ tekrar kullanılmıştır. (Hannigan, 1981). Patates cipsleri geniş yüzey alanlı ince parçacıklar olduğundan ekstraksiyon prosesi hızlıdır ve patatesin yapısında ve lezzetinde herhangi bir bozulma olmaz.

Hayvansal kökenli gıdalardan kaliteye zarar vermeden kolesterolü uzaklaştırabilmek çok önem taşıyan güncel bir konudur. Kolesterol ve lipidler SC CO₂'de çok kolay çözüldüğünden bu yolla kolesterolün ekstraksiyonu mümkündür. Bu yolla yumurta sarısındaki, tereyağındaki, kıymadaki ve balıktaki kolesterol miktarı % 11 - % 32'ye kadar uzaklaştırılmıştır (Froning, 1989; Chao, 1989).

Yüksek basınçtaki CO₂'nin sudaki çözeltisi bir pH düşmesine sebep olmaktadır. Buradan hareket ederek gıdalardaki istenmeyen enzimler inaktive edilmişlerdir (Balaban, 1991 a).

Kabuklu deniz hayvanlarında ve bitkilerde çok yaygın olarak bulunan ve gıdalarda kararlılıklarına neden olarak onun kalitesini düşüren bir enzim olan PPO değişik koşullarda inaktive edilip, kinetik parametreler tayin edilmiştir (Balaban, 1991 b).

Tüm bu potansiyel uygulamaları ve avantajları göz önüne alındığında, SC CO₂ yöntemi, gıda sanayiinde gelecek için önemli bir ekstraksiyon ve fraksiyonlama yöntemi olarak görülmektedir.

KAYNAKLAR

Arai, K. and Saito, S. «Fractionation of fatty acids and their derivatives by extractive crystallization using supercritical gas as solvent» Annual AIChE meeting in Miami Beach. 1986.

Balaban, M., Pekyardımcı, Ş., Marshall, M.R. «Effects of High pressure CO₂ treatment on enzyme activity in model systems and orange Juice» 2nd International conference on supercritical Fluids, Boston, Massachusetts, 1991.

- Balaban, M., Pekyardımcı, Ş., Erreola, A.G., Chen, J.S., Marshall, M.R. «Enzyme inactivation in supercritical CO₂ conditions». ACS SYMPOSIUM New York City, 1991.
- Caragay, A.B. «Supercritical fluids for extraction of flavors and fragrances from natural products». *Perfumer and Flavorist* 6: 43, 1981.
- Chao, R.R., Mulvaney, S.J., Bailey, M.E. and Fernando, L.N. «Supercritical CO₂ extraction of lipids and cholesterol from ground beef». IFT annual meeting, Chicago, 1989.
- Christianson D.D., Friedrich, J.P., LIST G.R. «Supercritical fluid extraction of dry-milled corn germ with CO₂». *T. Food Science* (1) - 49, 229, 272. 1984.
- Dobbs, J.M., Wong, J.M., Lahiere, R.J., and Johnston, K.P. «Modification of supercritical fluid phase behavior using polar co-solvents.» *Ind. Eng. Chem. Research*, 26, 56, 1987.
- Dobbs, J.M., Wong, R.J., and Johnston, K.P. «Non polar co-solvents for solubility enhancement in supercritical CO₂» *Eng. Data*. 31, 303, 1986.
- Farati, F.J.W., Friedrich, J.P., and Esking, K.J. «SC CO₂ extraction of carotene and lutein from leaf protein concentrates» *Food Sci.* 53 (5): 1532, 1988.
- Fattari, M.J. «Supercritical fluid extraction of canola seed» *Dissertation Abstracts International* 48 (9): 2632, University of British Columbia 1988.
- Friedrich, J.P., List, G.R., and Heaking, A.J. «Petroleum-free extraction of oil from soybeans with supercritical CO₂». *J. Am. Oil Soc.* 59: 288, 1982.
- Froning, G.W., Wehling, R.L. «Extraction of lipids and Cholesterol from dried egg yolk using supercritical CO₂» IFT annual meeting Chicago, 1989.
- Gardner, D.S. Industrial scale hope extraction with liquid CO₂. *Chem. and Ind.* 19: 402. 1987.
- Hannigan, K.J. «Extraction process creates low-fat potato Chips». *Food Engineering* 7, 53, 77, 1981.
- List, G.R., Friedrich, J.P. and Pominski, T. «Characterization and processing of cottonseed oil obtained by extraction with supercritical CO₂». *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, 1847, 1984.
- Mathias, P.M., and T.W. Copeman Summer Computer Simulation Conference, Boston Massachusetts, 1984.
- McHugh, M., and V.J. Krukoniş. «Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice» Butterworth Publishers. Boston 1986.
- Nilsson, W.B., Gauglitz, Jr. E.J., Hudson J.K., Stout, V.F., Spincelli, J. «fractionation of menhaden oil ethylesters using SC CO₂» *JAÖCS* 65 (1): 109, 1988.
- Randall, J.M., Schultz, W.G. and Morgan, A.I. «Extraction of fruit juices and concentrated essences with liquid CO₂» *Confructa* 16 (1): 10, 1971.
- Rizvi, S.S.H., Chao, R.R., Liaw, Y.J. «Concentration of omega-3 fatty acids from fish oil using SC CO₂». *ACS Symposium series* (366): 89, 1988.
- Schultz, T.H., Floth, A.A., Black, D.R., Guadagni, W.G. and Teranishi, R.J. «Volatiles from delicious appels essence extraction methods» *Food Sci.* 32: 279, 1967.
- Taniguchi, M., Tsuji, T. «Effect of treatment with SC CO₂» on enzymatic activity. *Agric. Biol. chem.* 51 (2): 593, 1987.
- Vollbrecht, R. «Extraction of hops with supercritical CO₂» *Chem and Ind.* 19: 397, 1982.
- Walsh, J., Ekonou, G. and Donohue, M.D. «Entrainer effects in supercritical extraction. Annual AICh Meeting Miami Beach, 1986.
- Yamaguchi, K., Murakami, M., Nakano, H., J. Agric. «SC CO₂ extraction of oils». *Food Chem.* 34 (5): 904, 1986.
- Zosel, K. «Extraction with Supercritical Gases» 93, Deerfield Beach, FL. Verlag Chemie. 1980.