

# SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

## SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION

Neslihan ÇOLAK, Yahya TÜLEK

Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Denizli

**ÖZET:** Bu Derlemede, geleneksel ekstraksiyon tekniklerinin alternatif olarak görülen Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonun (Supercritical Fluid Extraction, SFE) temel prensipleri ve uygulamaları özetlenmiştir.

**ABSTRACT:** In this review, the fundamentals and applications of supercritical Fluid Extraction (SFE) which is considered to be an alternative to the conventional extraction techniques, are summarized.

### GİRİŞ

Gıda maddelerinin işlenmesi sırasında uygulanan işlemlerin birçoğunda, içerdiği belirli bileşenlerin ayrı olarak elde edilmesi amaçlanmaktadır. Kullanılan ayırma tekniklerinden birisi olan ekstraksiyon işlemi, yağ sanayiinde yağlık tohumlardan yağ eldesinde, şeker sanayiinde şeker pancarı ve şeker kamışından şeker eldesinde, birçok hammaddeden aroma bileşenlerinin ayrılmasında v.b. uygulamalarda yaygın ve etkin olarak kullanılabilir. Gıda maddelerinin işlenmesi sırasında uygulanan işlemlerin birçoğunda, içerdiği belirli bileşenlerin ayrı olarak elde edilmesi amaçlanmaktadır. Kullanılan ayırma tekniklerinden birisi olan ekstraksiyon işlemi, yağ sanayiinde yağlık tohumlardan yağ eldesinde, şeker sanayiinde şeker pancarı ve şeker kamışından şeker eldesinde, birçok hammaddeden aroma bileşenlerinin ayrılmasında v.b. uygulamalarda yaygın ve etkin olarak kullanılabilir.

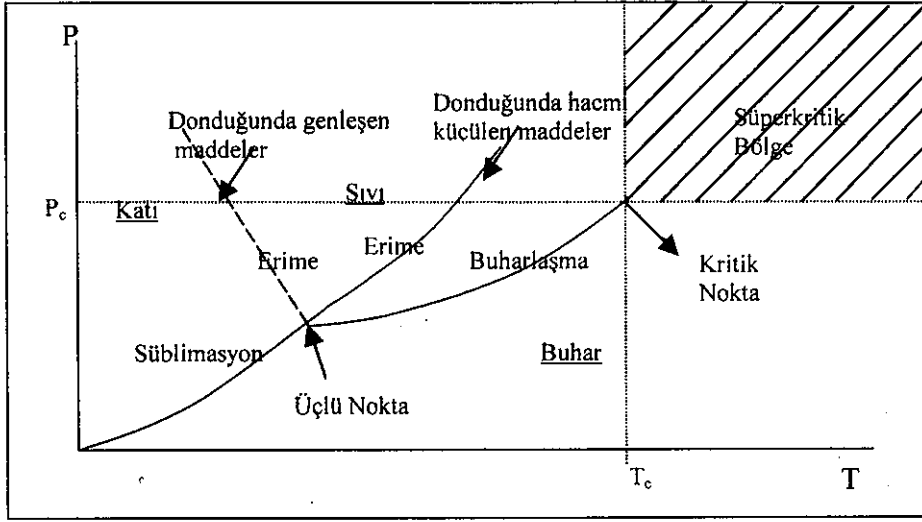
Ekstraksiyon işlemlerinde de diğer gıda temel işlemlerinde olduğu gibi enerji ekonomisi sağlama, kapasite kullanım oranını yükseltme ve maliyet girdilerini azaltma gibi gerekçelerle kaliteden taviz vermeden, işlemde hızlilik ve verimde yükseklik arzulanmaktadır. Bu nedenle, sürekli yeni tekniklerin ve yöntemlerde kullanılan solventlere alternatif solventlerin arayışı sürmektedir.

Günümüzde kullanılan organik ve inorganik karakterdeki sıvı solventlerin çoğunun tehlikeli yapısı, pahallılığı, olumsuz çevresel etkileri göz önüne alındığında bunlara alternatif olabilecek, sıralanan olumsuz özelliklere sahip olmayan solventlerin bulunması ve kullanımları büyük önem taşımaktadır. Nitekim, bu amaçla yapılan çalışmalar, yaklaşık 20 yıl önce süperkritik akışkanların ekstraksiyon işlemi için keşfini sağlamıştır. Geçen zaman içerisinde, süperkritik akışkanların ekstraksiyon işlemlerinde daha etkin olarak kullanılmalarının sağlanabilmesi için, birçok araştırma yapılmıştır ve halen de yapılmaktadır. Şu ana kadar ortaya çıkan sonuçlar, süperkritik akışkanların gıda sanayiinde birçok bileşenin ekstraksiyonunda başarı ile kullanılabileceğini göstermiştir.

### SÜPERKRİTİK AKIŞKAN

Her maddenin bir kritik sıcaklığı ( $T_c$ ) ve kritik basıncı ( $P_c$ ) vardır. Maddeni kritik sıcaklığı ve basıncı, gaz ve sıvı fazlarının bir arada bulunabildiği en yüksek sıcaklık ve basınçtır. Bilindiği gibi, maddeler katı, sıvı ve gaz olarak üç gruba ayrılırlar. Ancak maddeye, kritik sıcaklığının ve kritik basıncının üzerindeki koşullar uygulandığında "Süperkritik Akışkan" olarak adlandırılan dördüncü gruba girmektedir (MC HUGH and KRUKONIS 1986). Şekil 1'de saf maddeler için basınç sıcaklık diyagramında süperkritik bölge taralı olarak gösterilmiştir (ÇENGEL ve BOLES, 1996).

SC akışkanların fiziksel ve taşıma özellikleri sıvı ve gazlarınkine benzerdir; çözücülük gücü ise sıvılarınkine gibidir (NAKAMURA ve ark., 1986). Yayınırılıkları gaz fazdakinden daha düşük fakat normal sıvılarınkine daha büyük değer almaktadır (BALABAN, 1989). Bu özellikler Çizelge 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Saf bir madde için basınç-sıcaklık diyagramı (ÇENGEL ve BOLES, 1996)

Düşük viskozite ve yüksek yayınlılık, katılara kolaylıkla difüzyonla ve tepkimelerde istenen derişime ulaşmaya olanak sağlar (HAMMOND ve ark., 1985). Aynı zamanda viskozitenin düşük olması pompalama için daha az enerji gerektirir (WILLSON, 1986). Ekstraksiyonda çözücü olarak SC akışkan kullanılması, organik çözücülere göre ekstraksiyonun daha hızlı olmasını sağlar (NAKAMURA ve ark., 1988)

Bir süperkritik akışkanın en önemli özelliği, basınç ve sıcaklığa bağlı olarak değişen yoğunluğudur. Bu özellik ve yüksek yayınlılık ayırma işlemlerini kolaylaştırır ve yüksek tepkime hızı sağlar (RANDOLPH ve ark., 1985).

Fiziksel özellikler uygun olmasına karşın, her SC akışkan her maddeyi aynı ölçüde çözemez. Maddelerin kritik sıcaklığı (T<sub>c</sub>) ve kritik basıncı (P<sub>c</sub>) uygulama için "doğru akışkan" seçiminde çok önemlidir. Akışkanın P<sub>c</sub> değeri çok yüksek ise, işlem çok pahalı olacaktır. Ayrıca, donanım yüksek basınca göre tasarlanmış olmalıdır. T<sub>c</sub> çok yüksekse, besinler gibi ısıya duyarlı maddeler zarar görecektir. Örneğin su bol ve ucuz bir akışkandır, fakat kritik sıcaklığı ve basıncı (T<sub>c</sub> = 647K, P<sub>c</sub> = 21987.5kPa) pratik biyolojik uygulamalar için çok yüksektir. Biyolojik uygulamalarda süperkritik akışkan olarak kullanılabilir maddeler Çizelge 2'de görülmektedir.

Çizelge 2. Biyokimyasal Ürünler İçin Uygun Bazı SC Akışkanlar (NAKAMURA ve ark., 1988)

Madde	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (kPa)
Karbondiyoksit	304,25	7376,46
Etan	305,35	4883,86
Etilen	282,65	5035,85
Nitrozoksit	309,55	7244,74
Triflormetan	299,05	4660,95
Klortriflormetan	302,05	3921,28

Amonyak gibi bazı maddeler zehirlidir ve bundan dolayı yiyeceklerde kullanılmaz. Propan gibi maddeler patlayıcıdır, yüksek sıcaklık ve basınçlarda çok dikkatli çalışmak gerekir. Bu nedenlerle, çoğu biyolojik uygulama CO<sub>2</sub> kullanımı ile sınırlanmıştır (NAKAMURA ve ark., 1988).

Çizelge 1. Akışkanların Fiziksel özelliklerinin Karşılaştırılması (BALABAN, 1989).

Özellik	Sıvı	SC Akışkan	Gaz
Yoğunluk (cm <sup>3</sup> )	1,0	0,2-0,7	0,001
Viskozite (cp)	0,5-1,0	0,05-0,10	0,01
Yayınlılık (cm <sup>2</sup> /s)	10-5	10-4-10-3	10-1

## SÜPERKRİTİK CO<sub>2</sub>

Karbondioksit, sıcaklık ve basınç, kritik nokta olan 304,25K ve 7376,46kPa değerine ulaştığında veya bu değeri geçtiğinde süperkritik akışkan durumunda olur (ANONYMOUS, 2001).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonlarının çoğunda ekstraksiyon ajanı olarak, tercih edilen kritik özellikleri, düşük toksisitesi ve kimyasal inert oluşu sebebiyle süperkritik CO<sub>2</sub> kullanılmaktadır (LUQUE DE CASTRO and JIMENEZ-CARMONA, 2000). CO<sub>2</sub> çevre açısından zararsızdır, uzun süreli sağlık problemi yaratmaz, kullanımı kolaydır ve çok az emniyet tedbiri gerektirir. Aynı zamanda CO<sub>2</sub> kullanımı ekonomiktir. Proseslerin çoğunda %90'ından fazlası geri kazanılabilmekte ve tekrar kullanılmaktadır (SHELLEY, 1993). Dünya çapında pek çok uçucu organik kimyasal madde, çeşitli çevre yasalarına göre tehlikeli maddeler olarak kabul edilmiştir. Bu nedenle, çevre ve çalışanlar açısından çok yönlü emniyet tedbirleri gerektirmektedir. Bunların aksine CO<sub>2</sub>, OSHA (U.S. Occupational Safety and Health Administration)'dan başka hiçbir ulusal teşkilat tarafından tehlikeli kabul edilmemiştir.

Maddenin emniyetli bir şekilde depolanması, sıkıştırılmış CO<sub>2</sub> gazı için silindireler ve sıvı CO<sub>2</sub> için basınçlı ve soğutmalı tankların dışında, özel bir cihaz ya da işlem gerektirmez (SHELLEY, 1993).

Endüstriyel alanda karbondioksitin %88'i amonyak üretiminin, yağ ve gaz rafinasyonunun ve etanol üretiminin bir yan ürünü olarak ve jeolojik formasyondan doğal üretimle elde edilmektedir (SHELLEY- 1993).

CO<sub>2</sub> non-polar olduğu için, polar bileşenlerin işlenmesi için süperkritik akışkan formuna polar bir organik ko-solvent (veya modifiye edici) ilave edilebilir. Basınç, sıcaklık düzeylerinin ve/veya modifiye edicinin kontrol edilmesi ile süperkritik CO<sub>2</sub> geniş bir bileşenler grubu için kullanılabilir (ANONYMOUS, 2001).

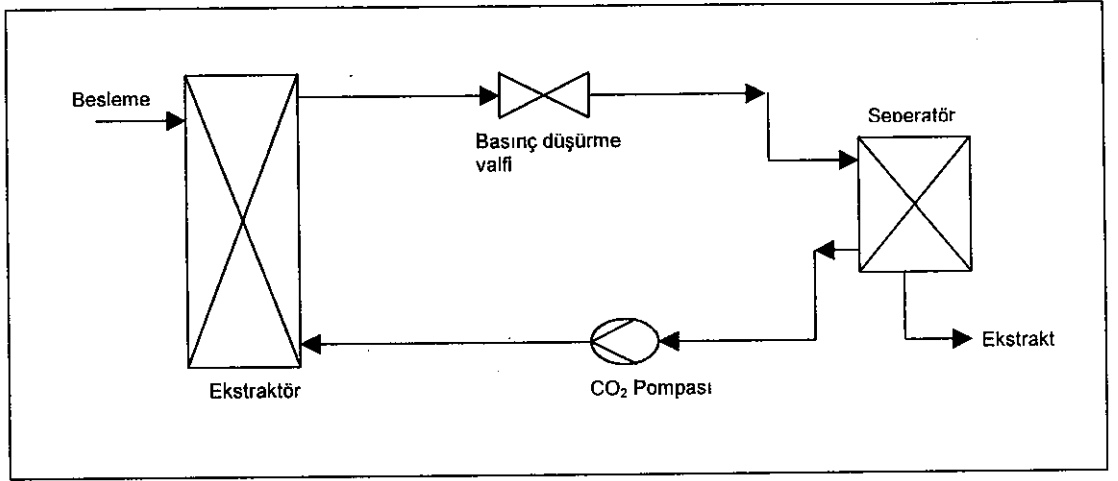
## SÜPERKRİTİK AKIŞKAN EKSTRAKSİYONU

Süperkritik akışkanların benzersiz solvent özellikleri ilk olarak 100 yıldan daha önce kaydedilmiş olmasının rağmen, 80'li yıllarında başında Avrupa, Amerika ve Japonya'da faaliyet gösteren birkaç büyük fabrika tarafından yapılan kahve ve çayın dekafeinizasyonu, biracılıkta kullanılan şerbetçiotu aromasının ekstraksiyonu ve baharatlardan aroma ve flavor ekstraksiyonu uygulamaları hakkında kimya ve mühendislik dergilerinde yazıların arka arkaya yer almasıyla ancak 20 yıl kadar önce süperkritik akışkanlar teknik ve endüstriyel alana giriş yapmıştır.

Süperkritik ekstraksiyon prosesi, bir maddenin süperkritik koşullardaki bir akışkan içinde çözünmesi ve daha sonra basınç azaltılarak ürünün akışkandan ayrılması olarak tanımlanabilir. Basıncın azaltılması ile çözünen maddenin süperkritik fazdaki çözünürlüğü de azalmakta ve ayırım gerçekleşmektedir (GÜVENÇ, 1997). Basınç düşürerek CO<sub>2</sub> ve ekstraktı ayırma yönteminin dışında farklı ayırma yöntemleri de vardır; sıcaklık değiştirilebilir, isobarik veya isoterml koşullarda absorpsiyon veya adsorpsiyon yapılabilir (EGGERS, 1993; YENER, 2000).

Limondan esansiyel yağların elde edilmesi için 3 farklı basınçta (13790, 27580 ve 41370 kPa) ve 2 farklı sıcaklıkta (40 ve 60°C) süperkritik akışkan ekstraksiyonu yapılmıştır. Elde edilen % ekstrakt miktarının artan sıcaklıkla ve basınçla arttığı görülmüştür (ANONYMOUS, 2001).

Buhar basıncı, polarite ve molekül ağırlığı, bileşenlerin bir süperkritik akışkan içindeki çözünürlüğünü etkileyen en önemli faktörlerdir (ANONYMOUS, 2001). Buhar basıncı ve yoğunluğu yüksek olanların süperkritik akışkan içindeki çözünürlükleri daha fazladır (YENER, 2000). PEUSCH ve ark., (1997), yaptıkları çalışmada, kırmızı biber tozundan capsaicinoidlerin süperkritik akışkan ile ekstraksiyonunda yoğunluğun 0.3g/ml'den 0.6g/ml'ye çıkmasıyla elde edilen ekstrakt miktarında hızlı bir artış olduğunu ve devam eden yoğunluk artışında ise azalan bir artış olduğunu belirtmişlerdir. SCHLEMITZ and PRANNHAUSER'in (1997) belirttiğine göre, çaydan nitropolisiklik aromatik hidrokarbonların (nitro-PAHs) süperkritik akışkan ekstraksiyonunda, akışkan yoğunluğu veya basınçtan bağımsız olarak, ekstraksiyon sıcaklığı 40°C'den 90°C'ye çıkarıldığında çay matriksinden elde edilen nitro-PAHs miktarında yaklaşık %57'lik bir artış meydana gelmiştir.



Şekil 2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu proses akım şeması (ANONYMOUS, 2001).

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu için genel bir proses akım şeması Şekil 2'de verilmiştir. Süperkritik CO<sub>2</sub> yüksek basınç pompasından (10<sup>4</sup>-5x10<sup>4</sup> kPa) ekstraktöre beslenir. CO<sub>2</sub> içeren ekstrakt bir basınç düşürme valfinden geçirilerek (6x10<sup>3</sup>-12x10<sup>3</sup> kPa) seperatöre gönderilir. Basınç değeri düşürülen ekstrakt seperatörden dışarı alınır. Ekstraktan ayrılmış olan CO<sub>2</sub> ekstraktöre yeniden beslenmek üzere seperatörden ayrılır (ANONYMOUS, 2001).

Bazı basit mühendislik modifikasyonlarıyla daha büyük işlem kapasitesi ve ekonomik randıman elde edilebilir. Örneğin ekstraksiyon periyodunun sonunda (kolonların biri için) karbondioksit akışı ekstrakte edilecek şerbetçiotuyla önceden doldurulmuş başka bir kolona sevk edilir ve ekstraksiyon prosesi diğer kolonlarda devam ederken, işlenmiş şerbetçiotu içeren kolon boşaltılarak taze şerbetçiotuyla doldurulabilir. Atmosfere verme yerine ekstraksiyon periyodu sonunda kapalı haldeki ekstraktör içinde bulunan karbondioksit mevcut kolona gönderilerek sonuçta yeniden kullanılabilir (ANONYMOUS, 2001).

### Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun (SFE) Avantajları

Üründe, aroma, tat, renk ve beslenme değerleri bakımından yüksek sıcaklığın neden olabileceği zararlara yol açmaz. Sistemde yaygın olarak karbondioksit gazı kullanıldığı için son üründe zararlı kalıntı bırakmaz, ayrıca CO<sub>2</sub> sudan sonra en az ucuz solventtir. Sıcaklık ve basınç kontrol edilerek viskozite difüzyon, katsayısı, dielektrik sabiti ve yoğunluk gibi çözücü özellikleri değiştirilebilmektedir. Farklı basınç ve sıcaklık kombinasyonları kontrol edilerek son ürünü bileşenlerine ayırmak mümkündür. Saf ve kaliteli ürünler elde etmek mümkündür. Kullanılan tek enerji şekli ise elektrik enerjisidir. Geleneksel solvent ekstraksiyonunda olduğu gibi ısıtma ve buhar işlemi gerektirmez. SFE geleneksel sıvı ekstraksiyonundan daha hızlıdır, çünkü, katı materyal içinde SFE penetratı sıvı solventten daha hızlıdır, ekstraksiyondan sonra saflaştırma işlemi gerektirmez ve ürünün ekstraksiyon için hazırlanması çok kısa süre alır. Böylece, 300 atm'de 5 dakika boyunca CO<sub>2</sub> ekstraksiyonu ile balıktan diklofol artıkları elde edilmesi, hexanla 8 saat boyunca soxhlet ekstraksiyonunda elde edilenden (%87,9-%92,3) daha fazladır (%94,1-%99,8) (LANCAS ve ark., 1997). Sistem kapalı olduğu için öncelikle sistemde oksijen bulunmaz, sistemde bulunan karbondioksit, azot gibi gazlar inert gazlardır. Karbondioksit çevre için sakancalı değildir. Geleneksel yöntemde kullanılan solventlerin çoğu yanıcı ve parlayıcı kimyasallardır. CO<sub>2</sub> yanıcı ve parlayıcı değildir. Non-polar bileşenler için CO<sub>2</sub> gazının seçiciliği çok yüksektir. Ayrıca, SFE ile büyük materyaller ekstrakte edilemezken (örneğin humik asitler), geniş bir analit alanında (PAHs, PCBs ve organokloridler) selektif ekstraksiyon sağlar (BURFORD ve ark., 1993). SFE oldukça az sayıda basamak içerir, bu nedenle işlem zamanının kısa olması sağlar ve ürün transferi azaltılır. SFE'nin

basitliği topraktan atrazin ekstraksiyonunda oldukça iyi görülmektedir. Toprağın herhangi bir ön uygulama yapmadan 15 dakika süperkritik CO<sub>2</sub> ile ekstraksiyonunda elde edilen ürün, ön işlem uygulamasının ardından yapılan soxhlet ekstraksiyonunda elde edilenle karşılaştırmak için yeterlidir (LUQUE DE CASTRO ve JIMENEZ-CARMONA, 2000). Yüksek basınç ortamında proteinler ve enzimler denatürasyona uğramakta, aminoasitler, vitaminler ve aromatik maddeler etkilenmeden kalmaktadır. Bu da ürünün raf ömrünün uzun olmasını sağlar (SULU, 2001).

### **Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Dezavantajları**

Daha önce ifade edildiği gibi SFE için en popüler akışkan düşük kritik özellikleri, düşük toksisitesi ve kimyasal inertliği nedeniyle CO<sub>2</sub>'dir. CO<sub>2</sub> non-polar analitler için mükemmel bir akışkan olmasının rağmen, sınırlayıcı olan ana neden, polar ve iyonik bileşenlerin ekstraksiyonunda zorluklar olmasına sebep olan düşük dielektrik sabiti değeridir. Örneğin alkol fenol etoksilat (KANE ve ark., 1995) ve klenbütol (JIMENEZ-CARMONA ve ark., 1995) gibi analitler ekstraktant olarak saf (CO<sub>2</sub> kullanıldığında tamamen ekstrakte edilemezler. Bu bölümde SFE'nin polar ve iyonik bileşenler için kullanımını kolaylaştırmak amacıyla son zamanlarda yapılan araştırmalardan (LUQUE DE CASTRO ve TENA, 1996) bahsedilecek ve iki temel prensip üzerinde durulacaktır.

İlk yöntem, ekstraktant olarak kullanılan CO<sub>2</sub>'nin polritesini, süperkritik CO<sub>2</sub>'in fiziksel özelliklerini değiştirerek artırmak veya CO<sub>2</sub>'den başka süperkritik akışkanlar kullanmaktır. Birinci alternatif daha yüksek çözme gücüyle bir akış sağlanmasıdır, daha polar akışkanların kullanımı ise pratik koşullarda sınırlıdır. Süperkritik amonyak çözme gücü bakımından oldukça caziptir, fakat pompalanması zordur (pompa aksamını çözmeye meyillidir), kimyasal olarak aktiftir ve rutin kullanım için çok tehlikelidir. Süperkritik metanol de mükemmel bir solventtir, fakat daha az ilgi çekicidir, bunun nedeni yüksek kritik sıcaklığı ve ekstraksiyondan sonra ürünün konsantrasyonunu zorlaştırması bakımından ortam koşullarında sıvı olmasıdır. En fazla tavsiye edilen alternatiflerden biri, son zamanlarda ekstraksiyon için potansiyel olarak sunulan sub veya süperkritik sudur (LUQUE DE CASTRO ve JIMENEZ-CARMONA, 1998). Suyun en önemli özelliği dielektrik sabitinin ayarlanmasının mümkün olmasıdır, sabit basınç altında sıcaklık arttığında bu parametrede şiddetli bir azalma meydana gelebilmektedir. Bu nedenle su, topraktan pestisit ekstraksiyonu ve doğal ürünlerden esansiyel yağların ekstraksiyonu (JIMENEZ-CARMONA e ark., 1997) için olduğu kadar, sıcaklığın yükseltilmesi ile (HAWTHORNE e ark., 1994; YANG et al., 1997), yüksek oranda polariteye sahip çevreyi kirletici örneklerin ekstraksiyonu için de başarılı bir şekilde kullanılır (JIMENEZ-CARMONA ve ÜBERA, 1999; BASILE ve ark., 1998).

CO<sub>2</sub>'nin polaritesini artırmanın bir başka yolu, başlıca metanol gibi ko-solventlerin ilave edilmesidir (YANG ve ark., 1995). Modifiye ediciler sıvı karışımlar olarak pompalama sistemine verilebilir veya ikinci bir pompa yardımıyla sisteme verilebilir veya ekstraksiyona başlamadan önce modifiye edici, örnek üzerine sıvı olarak basit bir sistemle enjekte edilebilir. 2. yöntem SFE'nin, ekstrakte edilecek analitin polaritesini, iyon çifti formasyonu (FIELD ve ark., 1992), esterifikasyon veya benzer reaksiyonlar (HAWTHORNE ve ark., 1992), organometalik bileşen formasyonu (CAI ve ark., 1994), kompleks formasyon (LIU ve ark., 1994) veya ters misel formasyonu (JIMENEZ-CARMONA ve LUQUE DE CASTRO, 1998) ile artırmak suretiyle, polar ve iyonik bileşenlerin ekstraksiyonunu artırmak için kullanılır.

SFE'de konu edilen tipik örnekler, aynı zamanda yarı katı sıvı veya gazların da örnek olarak kullanımına başlanmış olmasına rağmen katılardır. Örnek katı olmadığı zaman, süperkritik akışkanın hücum etkisini sağlamak için, uygun bir destek üzerine tutturulmalıdır. Hedef analitin uzaklaştırılmasından sonra kalan doğal matris veya cam yünü veya diatome toprağı gibi sentetik destekler bu amaçla kullanılabilir (LUQUDE DE CASTRO ve JIMENEZ-CARMONA, 2000). Doğal örneklerden organik bileşenlerin ekstraksiyon kinetiğinin incelenmesi durumunda doğal bileşenlerin tutturulmuş olanlara göre çok daha yavaş ekstrakte olduğu görülmektedir (ALEXANDROU ve PAWLISAYN, 1989).

Diğer ekstraksiyon metodlarında olduğu gibi, SFE'nin içerdiği problemlerden biri de ekstraktın istenmeyen maktriksten her zaman bağımsız olarak meydana gelmemesi, böylece de temizleme basamağına gerek duymasdır. Temizleme basamakları özellikle yağda çözünen analitler için gereklidir. Bundan kaçınmak için süperkritik iki gaz karışımının kullanılmasını içeren alternatif bir yaklaşım son zamanlarda gündemdir (LUQUE DE CASTRO ve JIMENEZ-CARMONA, 2000).

### **Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonunun Uygulama Alanları**

Süperkritik ekstraksiyonun bir ticari örneğı, kahveden kafeinin ayrılmasıdır (ANONYMOUS, 2001). Kahve tanelerinde kafein içeriğı, %0,7-3 başlangıç aralığından %0,02 gibi düşük bir değere azaltılabilmektedir. İstenmeyen sert reçinelerin sadece SC karbondioksitte çözüldüğü kanıtlanmıştır. Yumuşak reçinenin koku veren maddeleri içeren bileşenleri diklormetan ile ekstrakte edilmektedir (BALABAN, 1989). Süperkritik ekstraksiyon, aynı zamanda pelin bitkisine (wormwood) acı tadı veren absintinin ekstraksiyonunda da kullanılmaktadır (MANSORI ve ark., 1988).

Süperkritik ekstraksiyon prosesi ile, kümes hayvanları ve büyükbaş hayvan etlerinin ürünlerinden steroidler ve diğer çeşitli steroller, androsteron, progesteron, kortizon, pregnandiol ve kolesterolün ekstraksiyonunda (CHAO, 1996) olduğu gibi, kopra (kurutulmuş hindistan cevizi içi) gibi bitki dokusunda triaçilgliseroller de ekstrakte edilebilmektedir. SC CO<sub>2</sub> ile kekik ekstraksiyonunda, diğer tekniklerle olandan daha kaliteli kekik yağı elde etmek mümkündür (BALABAN, 1989).

JUHLER (1998) etten süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile %78-95 oranında pestisitleri elde etmiştir. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile ilgili yapılmış diğer bazı çalışmalar; yumurtadan yağ ekstraksiyonu (BULLEY, 1996), kurutulmuş yumurta sarısından serbest kolesterolün ekstrakte edilmesi (BOSELLI ve ark., 1997), bazı yumurta içeren gıdalardan serbest kolesterolün ekstraksiyonu (BOSELLI ve ark., 2001), şerbetçiotundan aroma bileşenlerinin ekstraksiyonu (ANONYMOUS, 2001), nane yağının süperkritik akışkan ekstraksiyonu ile elde edilmesi (AMMANN ve ark., 1999) ve kırmızı biberden β-karoten ekstraksiyonu (WEATHERS ve ark., 1999) olarak sayılabilir.

Doğal ve sentetik pek çok sayıda bileşik (vitaminler, proteinler, enzimler ve özel kimyasal maddeler) ısıya duyarlıdır. Böyle bileşiklerin bilinen ısı tekniklerle saflaştırılması kısmen ya da tamamen ayırmaya neden olur. Süperkritik ekstraksiyon işlemi, ısıya duyarlı bileşiklerin düşük sıcaklıklarda ekstraksiyonuna olanak sağlar. Peyniraltı suyu ve yenabilir yağlar gibi bazı ürünlerin koku giderme işlemi de bu yolla yapılabilir (BALABAN, 1989).

Yağların deriştirilmesi ya da ayrılması genellikle yüksek sıcaklıklarda vakumda damıtmayı gerektirir. Bu proseste bazı ısı bozunmalar kaçınılmazdır. SC CO<sub>2</sub>, biyolojik maddelerden yağların ekstraksiyonu için bir alternatif potansiyeldir. Bu metodun gelişiminin hızlanması bilinen endüstriyel çözücüler hakkında çıkarılan yasaların artması, titizlikle uygulanan çevre kirliliğı kontrolü ve besin ürünlerine talebin artmasından dolayı olmaktadır (BALABAN, 1989). Pratikte tüm yağlı tohumlar, mükemmel sonuçlar alınarak, SC CO<sub>2</sub> ile ekstrakte edilmektedir (EGGERS, 1996). Bir başka uygulama da patates cipsi gibi besinlerden yağların uzaklaştırılması işlemidir (VIJAYAN ve ark., 1993).

Son yıllarda, bazı maddelerin fermentasyonla üretildikten sonra seyreltik sulu çözeltilerinden süperkritik akışkan ile geri kazanılmasına ilgi giderek artmaktadır (WILLSON, 1986). Bu uygulamalardan biri etanolün fermentasyon çözeltilisinden süperkritik CO<sub>2</sub> ile ekstraksiyonudur (GÜVENÇ, 1997).

### **SONUÇ**

Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, içerdiği pek çok avantaj nedeniyle geleneksel sıvı solvent ekstraksiyonuna bir alternatif olarak değerlendirilmekte ve tüm dünyada bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır.

Günümüzde, biyoteknoloji, besin ve ilaç endüstrilerinde kullanılan sıvı solventlerin çoğunun tehlikeli yapısı, pahalılığı, olumsuz çevresel etkileri göz önüne alındığında, bu solventlerin yerine karbondioksit, su ya da azot gibi akışkaların süperkritik formlarının kullanımı önem kazanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- ALEXANDROU, N. and PAWLISZYN, J., 1989. *Anal. Chem.* 61:2770.
- ANONYMOUS. 2001. [http:// www.appliedseparations.com/technology.htm](http://www.appliedseparations.com/technology.htm).
- ANONYMOUS. 2001. <http://www.phase4scf.com/scf.htm>.
- ANONYMOUS.2001. <http://perso.infonie.fr/snurve/BR2.html>
- ANONYMOUS.2001. <http://ft.confex.com/ift/2001/techprogram/paper-7642.htm>
- ANONYMOUS.2001. Indian Institute of Technology Bombay.
- AMMANN, A., HINZ, D.C., ADDLEMAN, R.S., WAI, C.M., WENCLAWIAK, B.W., 1999. Superheated water extraction, steam distillation and SFE of peppermint oil. *Fresenius J Anal Chem* 364:650-653.
- BALABAN, M., 1989. Supercritical extraction: Recovering process materials. *Agricultural Engineering*, March/April: p.24-25.
- BASILE, A., JIMENEZ-CARMONA, M.M., CLIFFORD, A.A., 1998. *J. Food. Agric. Chem.* 46:5205
- BOSELLI, E., CABONI, M.F., LERCKER, G., 1997. Determination of free cholesterol from dried egg yolk by on line coupling of supercritical fluid extraction with solid-phase extraction. *Z Lebensm Unters Forsch A* 205: 356-359.
- BOSELLI, E., CABONI, M.F., LERCKER, G., 2001. Extraction and purification of free cholesterol from some-egg-containing food by on-line supercritical fluid extraction-solid-phase extraction. *Eur. Food Research Technology* 212:244-246.
- BULLEY, N.R., 1996. Supercritical fluid extraction of egg lipids. *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List, AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 213-219.
- BURFORD, M.D., HAWTORNE, S.B., MILLER, D.J., 1993. *Anal. Chem.* 65:1497.
- CAI, Y., ALZAGA, R., BAYONA, J.M., 1994. *Anal. Chem.* 66:1161.
- CHAO, R.R., 1996. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of meat products and edible animal fats for cholesterol reduction. *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R., List, AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 230-246.
- ÇENGEL, Y.A. and BOLES, M.A., 1994. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw Hill, Inc.
- EGGERS, R., 1993. Design and operation of the pressure vessels used in near-critical extraction processes. *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. *Supercritical Fluid Technology in Oil and Lipid Chemistry*, Eds. J.W. King, G.R. List, AOCS Press, Champaign, Illinois, p. 35-64.
- FIELD, J.A. MILLER, D.J., FIELD, T.M., HAWTHORNE, S.B., GIGER, W., 1992. *Anal. Chem* 64:3161.
- GÜVENÇ, A., 1997. Etanolün fermentasyon çözeltisinden süperkritik CO<sub>2</sub> ile ekstraksiyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- HAMMOND, D.A., KAREL, M., and KLIBANOW, A.M., 1985. Enzymatic reaction in supercritical gases. *Appl. Biochem. Biotech.*, 11:p. 393-400.
- JIMENEZ-CARMONA, M.M., TENA, M.T., LUQUE DE CASTRO, M.D., 1995. *J. Chromotogr.* A711:269.
- JIMENEZ-CARMONA, M.M., MANCLUS, J.J., MONTOYA, A., LUQUE DE CASTRO, M.D., 1997. *J. Chromotogr.* 785:329.
- JIMENEZ-CARMONA, M.M., UBERA, J.L., LUQUE DE CASTRO, M.D., 1999. *J. Chromatogr.* A855:625.
- JIMENEZ-CARMONA, M.M. and LUQUE DE CASTRO, M.D., 1998. *Anal. Chem.* 70:2100.
- JUHLER, K.R., 1998. Supercritical fluid extraction of pesticides from meat: a systematic approach for optimisation. *Analyst*, Vol. 123 (1551-1556).
- KANE, M., DEAN, J.R., HITCHEN, S.M., DOWLE, C.J., TRANTER, R.L., 1995. *Analyst* 120: 355.
- LANCAS, F.M., GALHIANE, M.S., RISSATO, S.R., BARBIRATO, M.A., 1997. *J. High Resolut. Chromotogr.* 20:369.
- LIST, G.R., KING, J.W., JOHNSTON, J.H., WARNER, K., MOUNTS, T.L., 1993. Supercritical CO<sub>2</sub> degumming and physical refining of soybean oil. *JAOCS*, 70 (5): 473-476.
- LIU, Y., ALZAGA, R., BAYONA, J.M., 1994. *Anal. Chem.* 66:3788
- LUQUE DE CASTRO, M.D. and JIMENEZ-CARMONA, M.M., 2000. *Trends in analytical chem.* Vol. 19, no: 4, p. 223-228.
- LUQUE DE CASTRO, M.D. and TNEA, M.T., 1996. *Trends Anal. Chem.* 6: 2912.
- LUQUE DE CASTRO, M.D. and JIMENEZ-CARMONA, M.M., 1998. *Trends Anal. Chem.* 17:441.
- MANSOORI, G.A., SCHULZ, K. and MARTINELLI, E.E., 1988. Bioseparation using supercritical fluid extraction/Retrograde condensation *Bio/Technology*, 6: p. 393-396.

- MUCHUGH, M.A. and KRUKONIS, V.J., 1986. *Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice*, Butterwords, Boston.
- NAKAMURA, K, CHI, Y.M., YAMADA, Y. and YANO, T., 1986. Lipase activity and stability in supercritical carbondioxide. *Chem. Eng. Commun.*, 45: p. 207-212.
- NAKAMURA, K., CHI, Y.M. and YANO, T., 1988. Enzymatic reaction in supercritical carbondioxide. *International Symposium on Supercritical Fluids*, p. 925-931, Nice, France.
- PEUSCH, M., MULLER-SEITZ, E., PETZ, M., MULLER, A., ANKLAM, E., 1997. Extraction of capsaicinoids from chillies (*Capsicum frutescens* L.) and paprika (*Capsicum annuum* L.) using supercritical fluids and organic solvents. *Z Lebensm Unters Forsch A* 204: 351-355.
- RANDOLPH, T.W., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M. and WILKE, C.R., 1985. enzymatic catalysis in a supercritical fluid. *Biotech. Letters*, 7 (5): p. 325-328.
- SCHLEMITZ, S., PFANNHAUSER, W., 1997. Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea-correlation with the PAH concentration *Z Lebensm Unters Forsch A* 205: 305-310.
- SHELLEY, S. 1993. Carbondioxide's expanding role. *Chemical Engineering*, March, (114-119).
- SULU, M., 2001. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, *TMMOB Gıda Müh. Ocak*, (22-24).
- VIJAYANS, S., BYKAL, D.P., BUCKLEY, L.P., 1993. Separation of oil from fried chips by a supercritical extraction process. *Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents* Eds. M.B. King, T.R? Bott, Blakie Academic & Professional, London, p. 75-92.
- WEATHERS, R.M., BECKHOLT, D.A., LAVELLA, A.L., DANIELSON, N.D., 1990. Comparison of acetals as in situ modifiers for the supercritical fluid extraction of b-carotene from paprika with carbon dioxide. *Journal of Liquid Chrom. & Rel. Technology*, 22 (2), 241-252.
- WILLSON, R.C., 1986. Supercritical fluid extraction. In: *Upstream and Downstream Processing*, Ch. 36, p. 567-574, New York.
- YANG, Y., GARAIBETH, A., HAWTHORNE, S.B., MILLER, D.J., 1995. *Anal. Chem.* 67:641.
- YANG, Y. HAWTHORNE, S.B., MILLER, D.J., 1997. *Environ. Sci. Technol.* 31:430.
- YENER, M.E., 2000. Gıdaların ve biyolojik maddelerin süperkritik akışkanlarla işlenmesi: I. Ekstraksiyon, Fraksiyonasyon, Reaksiyon. *Gıda* 25(3): 203-211.
- YOUN-WOO LEE, CHONG HO LEE, JAE-DUCK KIM, YOUNG YONG LEE, KYUNG HO ROW, 2000. extraction of prelyl alcohol in Korean orange pell by supercritical CO2-Separation *Science and Techonology*, 35(7), pp. 1069-1076.