



Gıdalardaki biyoaktif bileşiklerin kritik altı (subcritical) su ekstraksiyonu

Yrd. Doç. Dr. Evrim ÖZKAYNAK KANMAZ*

Prof. Dr. Gülden OVA*

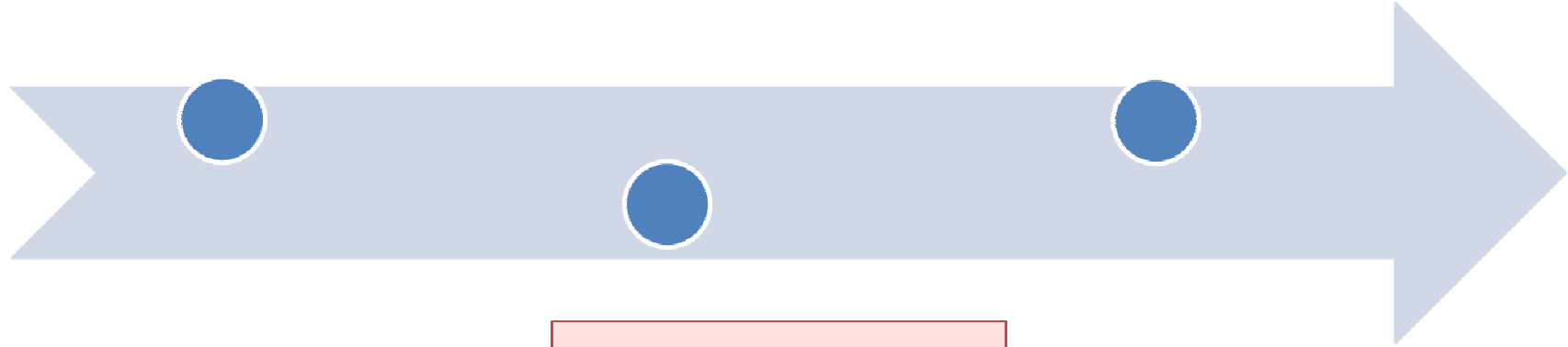
***Artvin Çoruh Üniversitesi, Beslenme ve Diyetetik Bölümü**

***Ege Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü**



başlangıçta

ekstraksiyon



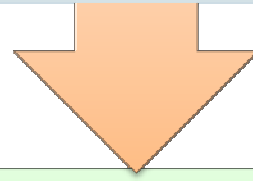
insan sağlığına
zararlı

Organik
çözgenler

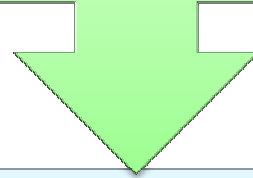
çevreye
zararlı

biyoaktif bileşiklerin **gıda desteği** olarak kullanımı

fonksiyonel ürünlerin üretiminin artması



yasal düzenlemelerin artması



daha sağlıklı ekstraksiyon yöntemlerinin araştırılması

kritik altı su ekstraksiyonu

kritik altı su ekstraksiyonu (subcritical water extraction)

- ✓ superheated water extraction
- ✓ pressurized hot water extraction
- ✓ pressurized low polarity water extraction



KRİTİKALTI SU EKSTRAKSİYONU

**suyun
sıvı fazda
tutulabilmesi için**

**suyun dielektrik
katsayısının
yani polaritesinin
düşürülmesi**

**sıcaklığın
artırılmasıyla**

**yeterli derecede
yüksek
basıncın
uygulanarak**

**ilkesine
dayanmaktadır**



Sıcaklık ve basıncın
ayarlanmasıyla,
SU
“**multi-polarity**” çözügen
olarak
kullanılabilmektedir.

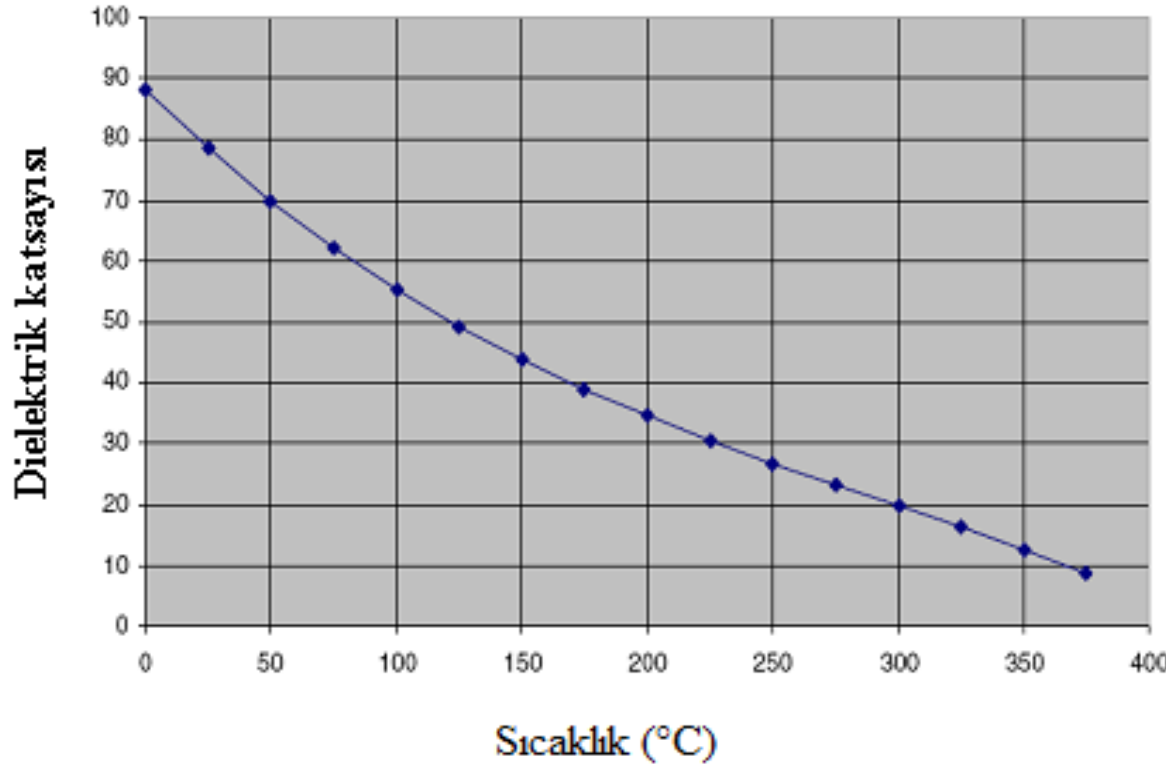
Çalışma sıcaklıkları

100 °C



374 °C

(suyun kritik değeri)



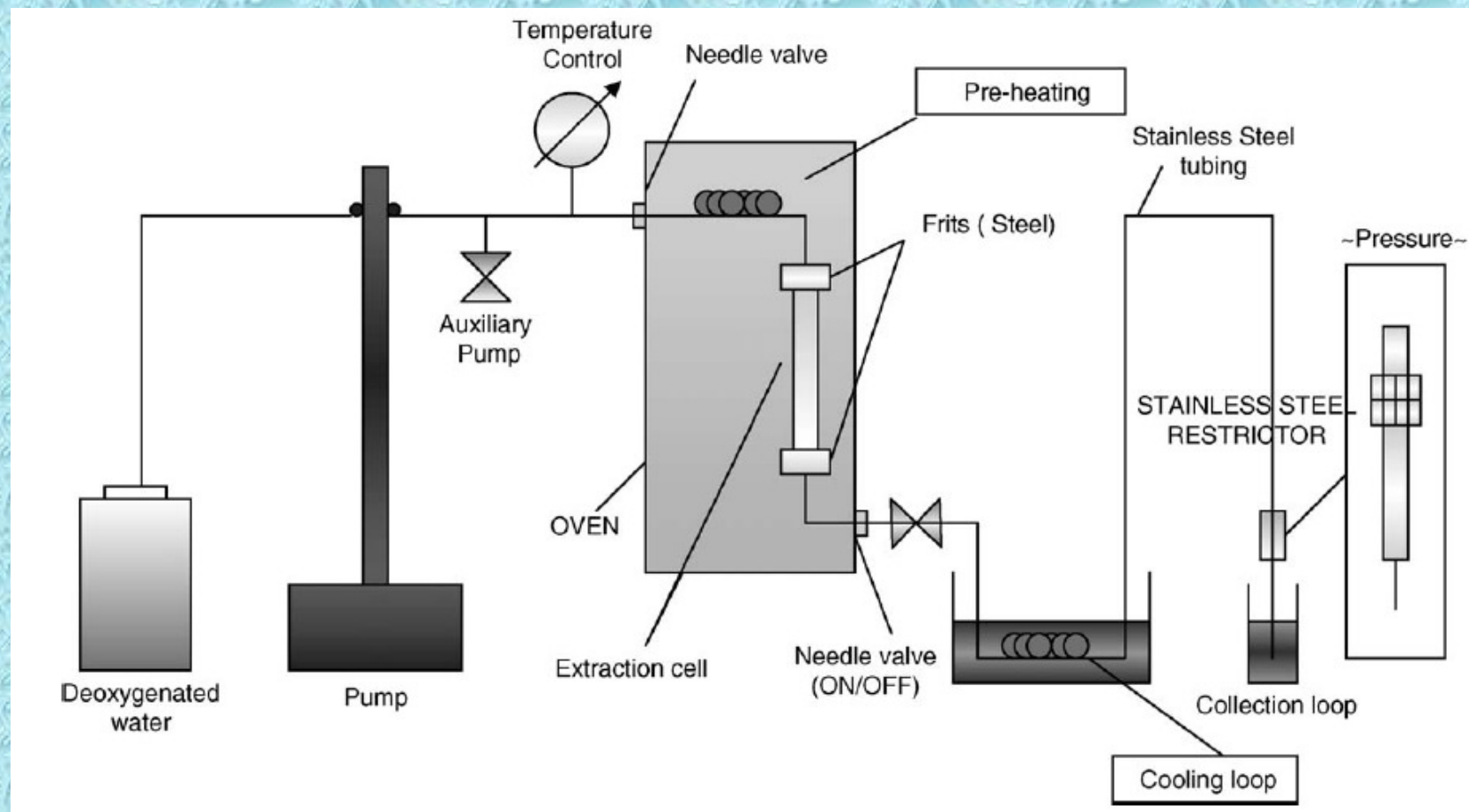
Su oda sıcaklığında çok polar bir çözügendir ve dielektrik katsayısı 80'e yakındır.

Su 250 °C'ye ısıtıldığı zaman ise suyun dielektrik katsayısı 27'e yaklaşmaktadır ve bu değer etanolün dielektrik katsayısına yakındır.

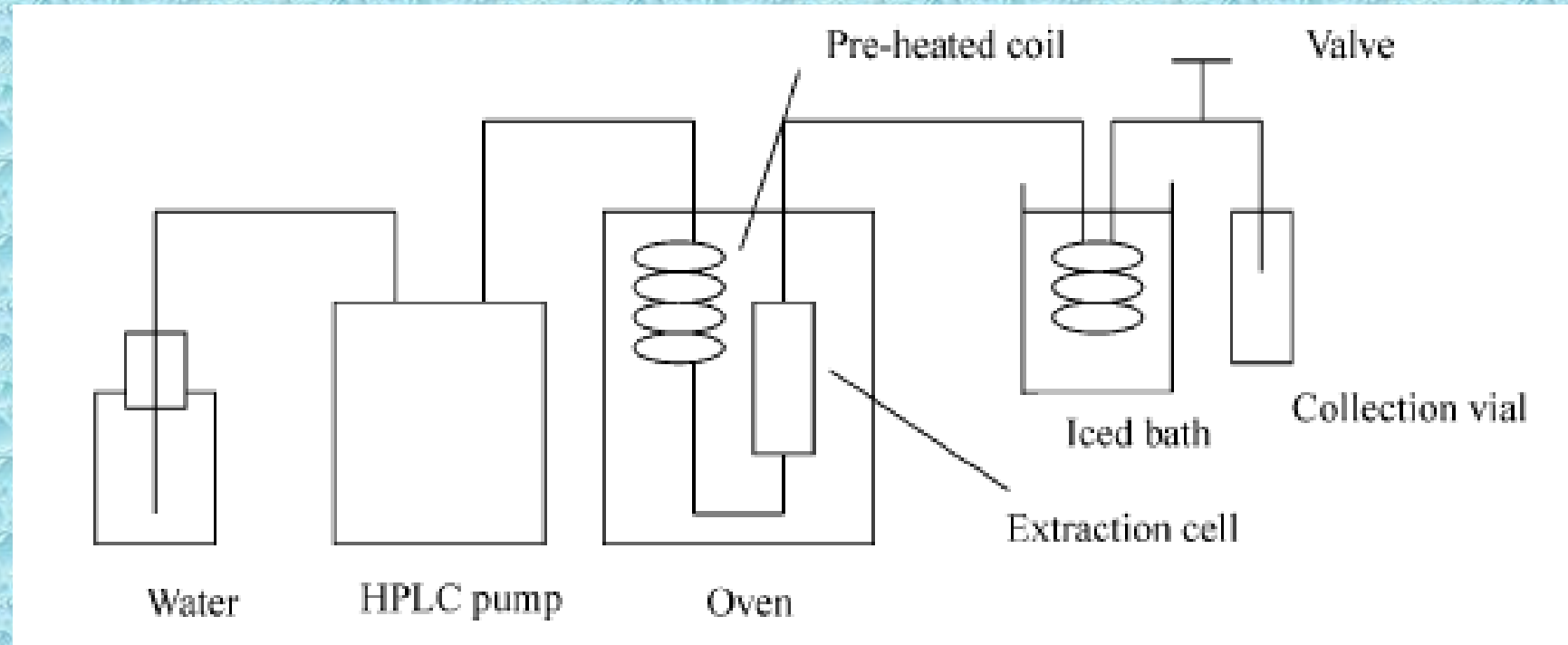
**Pilot
tipi
düzeneklerde**



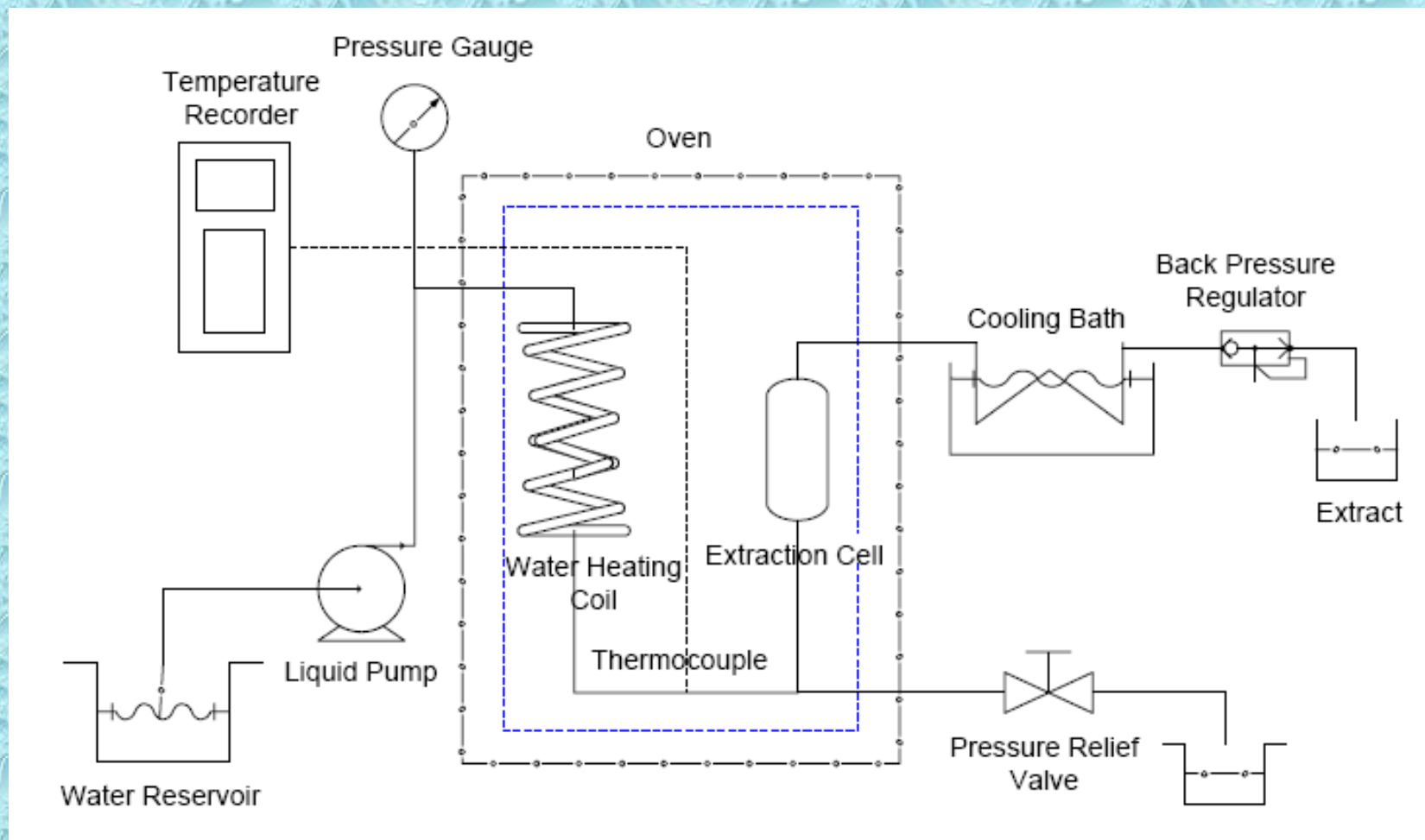
**kritik altı
su
ekstraksiyonu
denemeleri**



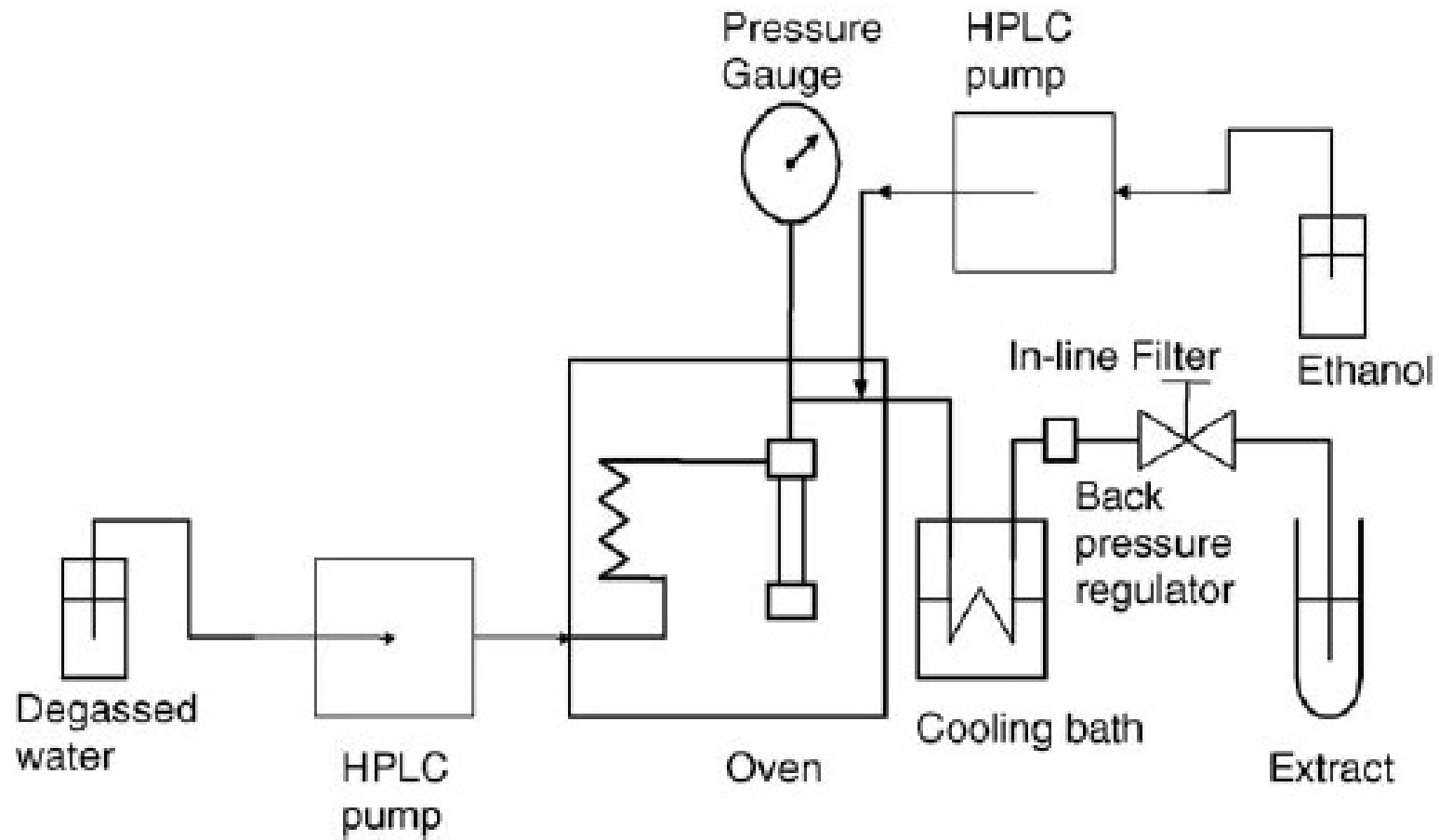
García-Marino, M., Rivas-Gonzalo J.C., Ibáñez, E., García-Moreno C. Recovery of catechins and proanthocyanidins from winery by-products using subcritical water extraction *Analytica Chimica Acta* 563 (2006) 44–50



Özel, M. Z., Gogus, F., Lewis, A.C., 2003, Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*, *Food Chemistry*, 82:381–386.



Ho, C. H.L., Cacacea, J. E., Mazza, G., 2007, Extraction of lignans, proteins and carbohydrates from flaxseed meal with pressurized low polarity water, *LWT*, 40: 1637–1647.



Pongnaravane, B., Goto, M., Sasaki, M., Anekpankul, T., Pavasant, P., Shotipruk, A., Extraction of anthraquinones from roots of *Morinda citrifolia* by pressurized hot water: Antioxidant activity of extracts. *Journal of Supercritical Fluids*, 37 (2006) 390–396

materyal boyutu

ekstraksiyon sıcaklığı

ekstraksiyon süresi

akış hızı





Jiménez-carmonaa, M. M., Uberab, J. L., Luque de Castroa, M. D., 1999, Comparison of continuous subcritical water extraction and hydrodistillation of marjoram essential oil, *Journal of Chromatography A*, 855:625–632.

2

Kekik yaprakları



esansiyel yağlar



kritik altı su
ekstraksiyonu



su
destilasyonu

daha hızlı, daha ucuz ve daha etkin bir yöntem

daha yüksek verim (kekik yağındaki 8 major bileşik)

Kritik altı su ekstraksiyonunun gıda endüstrisinde bitkilerin esansiyel yağlarını elde etmek amacıyla büyük ilgi göreceği belirtilmiştir

3



Eikani, M. H., Golmohammad, F., Rowshanzamir, S., 2007, Subcritical water extraction of essential oils from coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.), *Journal of Food Engineering*, 80:735–740.

4

kara kekik (*thymbra spicata* L.) yaprakları



esansiyel yağlar



kritik altı su ekstraksiyonu



en yüksek ekstraksiyon verimi:
60 bar, 150 °C, 2ml/dak. ve 30 dak.

Konvensiyonel esansiyel yağ üretim
tekniklerinden daha hızlı, düşük maliyetli ve
çevre dostu bir teknik

Özel, M. Z., Gogus, F., Lewis, A.C., 2003, Subcritical water extraction of essential oils from *Thymbra spicata*, *Food Chemistry*, 82:381–386.

5

Keten tohumu küspesi



lignanlar

proteinler

karbonhidratlar



kritik altı su ekstraksiyonu



kritik altı su ekstraksiyonunun
keten tohumu küspesinden
lignanların, proteinlerin ve karbonhidratların
ekstraksiyonu amacıyla
ticari olarak **gelece dönük bir teknoloji** olma
potansiyeline sahip olduğu belirtilmiştir.

Ho, C. H.L., Cacacea, J. E., Mazza, G., 2007, Extraction of lignans, proteins and carbohydrates from flaxseed meal with pressurized low polarity water, *LWT*, 40: 1637–1647.

6

Yağı alınmış pirinç kepeği



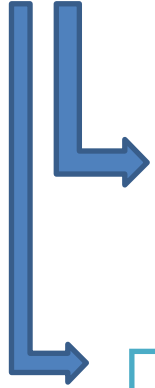
proteinler

karbonhidratlar

fenolik bileşikler



kritik altı su ekstraksiyonu



Sıcaklığın yükselmesiyle ekstraktların toplam fenolik madde miktarları ve antioksidan aktiviteleri artmıştır

150-200 °C'de ekstraktların protein ve karbonhidrat içeriklerinin yanısıra furfural içerikleri de hızla artmıştır

Wiboonsirikul, J., Kimura, Y., Kadota, M., Morita, M., Tsuno, T., Adachi, S., 2007, Properties of extracts from defatted rice bran by its subcritical water treatment, *J. Agric. Food Chem.*, 55:8759–8765.

7

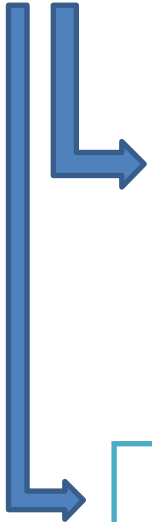
Biberiye yaprakları



fenolik bileşikler



kritik altı su ekstraksiyonu



**karnosol, rosmanol, karnosik asit, metil
karnosol bileşikleri ile
kirsimaritin ve genkwanin flavonoidlerine
seçicilik yüksek**

ekstraktların antioksidan aktiviteleri çok yüksek

Ibanez, E., Kubátová, A., Señoráns, F. J., Caverro, S., Reglero, G., Hawthorne, S. B., 2003, Subcritical Water Extraction of Antioxidant Compounds from Rosemary Plants, *J. Agric. Food Chem.*, 51:375-382.

8

helile (*terminalia chebula*) meyveleri



fenolik bileşikler



kritik altı su
ekstraksiyonu

su
destilasyonu

suda
kaynatma



bu yöntemle daha yüksek miktarda gallik asit ve
elajik asit içeren ekstraktlar elde edilmiştir

sıcaklığın artmasıyla ekstraktlardaki gallik asit
ve elajik asit miktarları artmıştır

helile meyvelerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda
kritik altı su ekstraksiyonu hızlı, etkin ve çevre dostu bir teknik

Rangriwong, P., Rangkadilok, N., Satayavivad, J., Goto, M., Shotipruk, A., 2009, Subcritical water extraction of polyphenolic compounds from *Terminalia chebula* Retz. Fruits, *Separation and Purification Technology*, 66:51–56.

Türkiye 11. Gıda Kongresi-2012

22

9

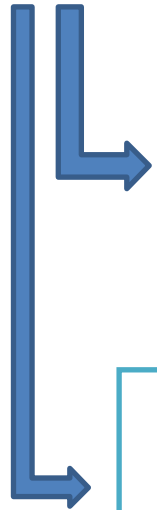
Yağı alınmış pirinç kepeği



antioksidan bileşikler



kritik altı su ekstraksiyonu



260-280 °C'de yüksek antioksidan aktiviteye sahip bileşikleri içeren ekstraktlar 5 dak. gibi kısa bir sürede elde edilmiştir

emülsiyon oluşturma özelliğe sahip ekstraktlar en yüksek miktarda 200 °C'de elde edilmiştir

Hata, S., Wiboonsirikul, J., Maedab, A., Kimura, Y., Adachi, S., 2007, Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment, *Biochemical Engineering Journal*, 40 (1):44-53.

10

Kekik ve fesleğen yaprakları



terpenler



kritik altı su ekstraksiyonu



sıcaklığın artmasıyla terpenler önemli derecede indirgenmiştir

100, 150, 200 ve 250 °C sıcaklıklarda ekstraksiyon süresinin artmasıyla terpenlerin stabilitesi düşmüştür

Yang, Y., Kayan, B., Bozer, N., Pate, B., Baker, C., Gizir, A. M., 2007, Terpene degradation and extraction from basil and oregano leaves using subcritical water, *Journal of Chromatography A*, 1152:262–267.

PLE

(Pressurized liquid
extractor)

**Basınçlı çözen
ekstraksiyonu**

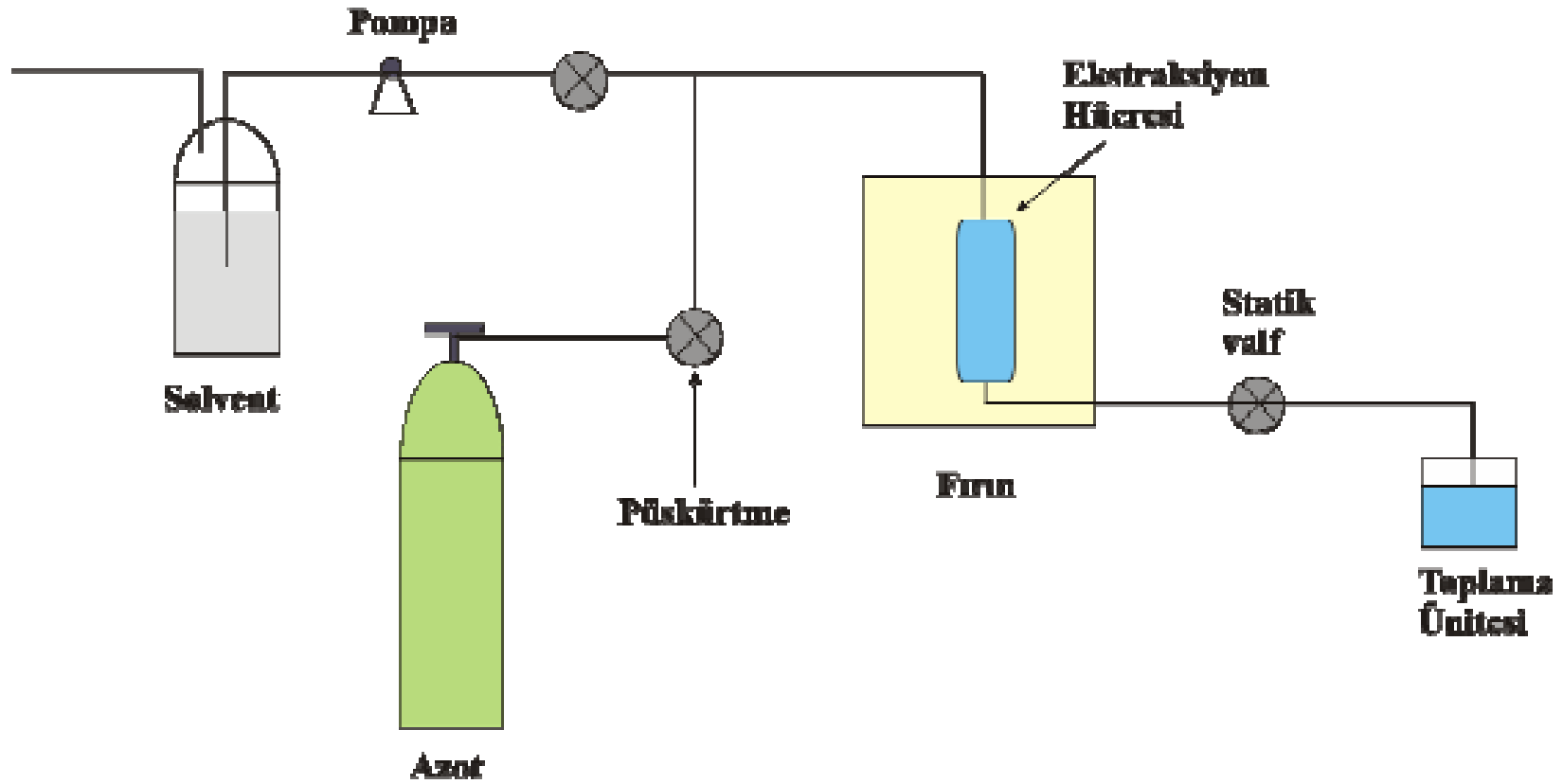
ASE

(Accelerated solvent
extractor)

**Hızlandırılmış
çözen
ekstraksiyonu
cihazlarında**



**kritik altı
su
ekstraksiyonu
denemeleri**



Çam M., Hıslı Y. Basıncılı Solvent Ekstraksiyonu Ve Uygulamaları. Teknolojik Araştırmalar: Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2006 (3) 79-86

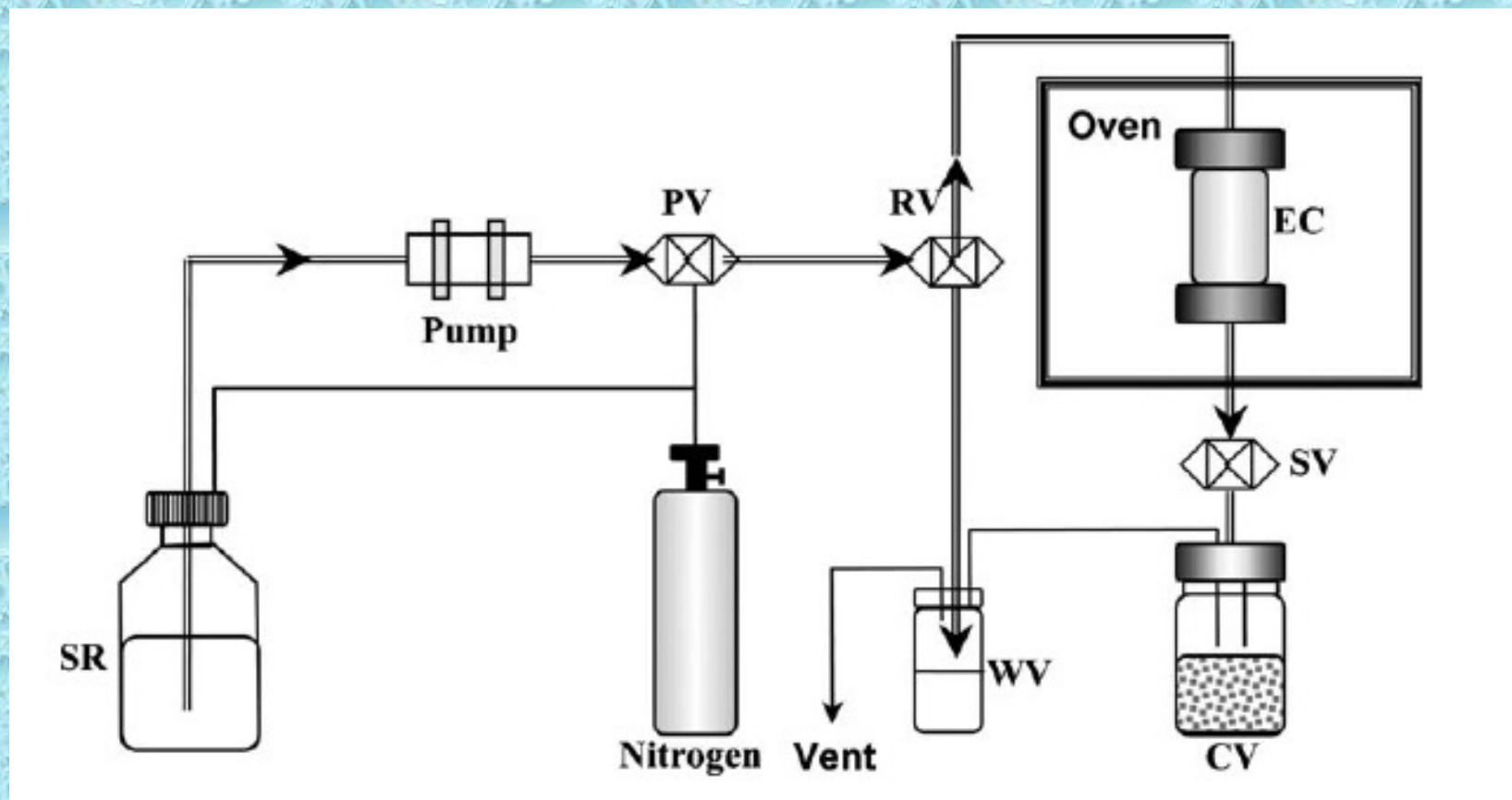


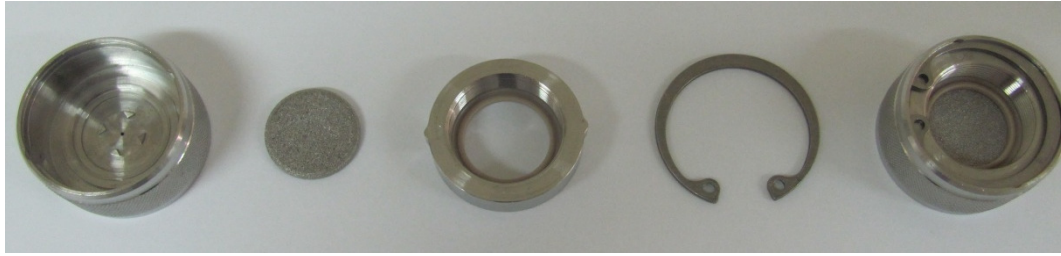
Fig. 5. Diagram of a subcritical water extraction system. SR, solvent reservoir; PV, purge valve; RV, pressure relief valve; EC, extraction cell; SV, static valve; CV, collector vial; WV, waste vial.

Herrero, M., Cifuentes, A., Ibañez, E., 2006, Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae, *Food Chemistry*, 98:136–148.



ASE 200 cihazı

Türkiye 11. Gıda Kongresi-2012



Ekstraksiyon hazneleri



Ekstrakt vialleri

materyal boyutu

ekstraksiyon sıcaklığı

ekstraksiyon süresi

örnek miktarı

basınç

taze çözgen miktarı

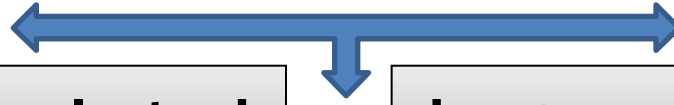


1

Spirulina platensis mikroalgi



antioksidan bileşikler



Petrol eteri

hegzan

etanol

su

Her sıcaklık (60, 115, 170 °) ve süre (3, 9, 15 dak.) parametreleri için en yüksek antioksidan aktivite su ekstraktlarında ve

Etanoldan (%20) sonra ikinci en yüksek verim (%10) su ekstraktlarında saptanmıştır

Herrero, M., Martín-Álvarez, P. J., Señoráns, F. J., Cifuentes, A., Ibáñez, E., 2005, Optimization of accelerated solvent extraction of antioxidants from *Spirulina platensis* microalga, *Food Chemistry*, 93:417–423.

2

Kurutulmuş kırmızı üzüm kabuğu

antosiyantinler

**Ultrasonik banyo
(su)**

**Ultrasonik banyo
(%60 metanol)**

SU

**en yüksek toplam antosiyanin miktarı ve
antioksidan aktivite su ekstraktlarında**

**Kurutulmuş kırmızı üzüm kabuğundan ve işlenmiş üzümün diğer
yan ürünlerinden antosiyaninleri ve diğer fenolik bileşikleri 100-
110 °C arasında kritik altı su ile ekstrakte etmek organik çözügen
kullanımına karşı iyi bir alternatif yöntem**

Ju, Z.Y., and Howard, L.R., 2005, Effects of solvent and temperature on pressurized liquid extraction of anthocyanins and total phenolics from dried red grape skin, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51:5207-5213.

3

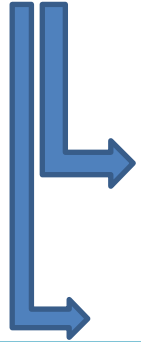
kekik (*origanum vulgare* L.) yaprakları



antioksidan bileşikler



SU



- ✓ en yüksek ekstraksiyon verimi: %54
- ✓ en yüksek antioksidan aktivite 200 °C'de 15 dak. sürede elde edilmiştir.

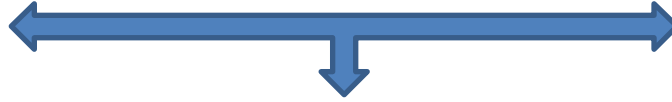
ekstraktların antioksidan aktivitelerindeki farklılık:
farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarları birbirine yakın olup fenolik bileşiklerin çeşidinde ve yapısında farklılıklar saptanmıştır

4

Nar kabuğu ve çekirdeği



fenolik bileşikler



**manyetik karıştırıcı
(metanol)**

su



**Optimum ekstraksiyon koşulları:
40 °C, 5 dak., 1500 psi, %5, 10 g**

**ekstraktların toplam fenolik madde içerikleri
arasında istatistiksel anlamda fark yoktur**

Çam, M. ve Hışıl, Y., 2009, Basınçlı Solvent Ekstraktörü Kullanılarak Nar Kabuğu ve Çekirdeğinin Antioksidan Bileşiklerinin Su ile Ekstraksiyonu, Doktora tezi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 245s.

5

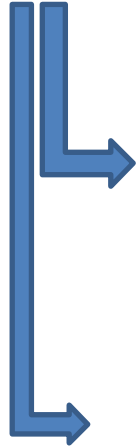
Keten tohumu küspesi



SDG lignan



su



en yüksek ekstraksiyon verimi:

%70

(170 °C, 15 dak., 1500 psi, %40, 5 g)

ekstraksiyon işleminde etkin faktörler:
ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon süresi ve
örnek miktarı

Güliden Ova, Evrim Özkaynak, Ayfer Tan, Türkiye’de Yetiştirilen Bazı Yağlık Keten Tohumu ve Filizlerinin Biyoaktif Bileşikler Açısından İncelenmesi Üzerine Bir Araştırma, Tübitak TOVAG 1001 projesi (2008-2011)



✓ Gıdalardaki biyoaktif bileşiklerin kritik altı su ile ekstraksiyonu işlemi endüstriyel boyutta önemli bir potansiyele sahiptir.

✓ Çeşitli gıdalardaki biyoaktif bileşiklerin optimum ekstraksiyon koşullarının saptanması konusunda çalışmalar artmaktadır.



Teşekkür ederim