

# **Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik**

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. Michael Wensing, Prof. Dr.-Ing. Stefan Will

Schriftenreihe Heft 2020-2

JULIAN SCHUSTER

## **Insights into Supercritical and Near-Critical Fluid Technologies for the Processing of Food using Raman Spectroscopy**

# **Insights into Supercritical and Near-Critical Fluid Technologies for the Processing of Food using Raman Spectroscopy**

Einblicke in überkritische sowie nah-kritische Fluid-  
Technologien für die Verarbeitung von Lebensmitteln unter  
Verwendung der Raman-Spektroskopie

Der Technischen Fakultät

der Friedrich-Alexander-Universität  
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

DOKTOR – I N G E N I E U R  
(Dr.-Ing.)

vorgelegt von

Julian Schuster, M.Sc.

aus Neumarkt i.d.Opf.

Als Dissertation genehmigt  
von der Technischen Fakultät  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 06.03.2020

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Paul Fröba

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Bräuer  
PD Dr. Marco Haumann

Berichte zur Thermodynamik und Verfahrenstechnik

Band 2/2020

**Julian Schuster**

**Insights into Supercritical and Near-Critical Fluid  
Technologies for the Processing of Food using  
Raman Spectroscopy**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag  
Düren 2020

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7343-0

ISSN 2365-3957

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Abstract

Supercritical and near-critical fluids offer innovative and sustainable process concepts for various applications. Especially in the field of food processing these fluids provide several benefits compared to conventional processing.

Due to its special properties, compressed CO<sub>2</sub> in particular can open up completely new process paths or replace the frequently environmentally critical organic solvents in conventional extraction processes. For the development and design but also for the optimization of such processes, the complete process mechanism and the key process parameters have to be known. Especially optical measurement techniques exhibit a high potential for the in-line process analysis.

This thesis demonstrates the feasibility of Raman spectroscopy for the in-line monitoring in the field of supercritical and near-critical fluid food processing. The non-invasive measuring technique provides insights into the dense phase carbon dioxide pasteurization of liquid foodstuff, the pressurized CO<sub>2</sub> drying of fruits and vegetables, and the supercritical fluid extraction of hop. For the analysis of these processes, self-developed Raman sensors were used. The impact of interfering fluorescence signals on the Raman spectra could be completely eliminated with mathematical and experimental methods.

*In situ* measurements of the dense phase carbon dioxide pasteurization of liquid foodstuff showed that the inactivation rate of *Saccharomyces cerevisiae*, which was previously inoculated into the processed liquids, was not directly dependent on the absolute amount of dissolved CO<sub>2</sub>. Instead, diffusion effects could be identified as rate determining steps.

Measurements during the pressurized carbon dioxide drying of mango and persimmon revealed that the extraction of water out of the fruit matrix is mainly dependent on the amount of CO<sub>2</sub> contained inside the fruit.

Prior to the implementation of a Raman sensor for the monitoring of the supercritical fluid extraction of hop, a suitable excitation wavelength in the green wavelength range was identified. Subsequently, a measuring system based on the principle of shifted-excitation Raman difference spectroscopy (SERDS) was developed. This system permitted to analyze the extractions of two different hop varieties under industrial like extraction conditions. During these experiments, the total amount of dissolved hop extract in the CO<sub>2</sub> and for the first time also the amount of  $\alpha$ -lupulic acids in the extract was determined in-line and in real time. The data gathered from the optical measurements were validated by sampling and external analysis (HPLC + MS).

## Kurzdarstellung

Die Verwendung von überkritischen und nahkritischen Fluiden ermöglicht innovative und nachhaltige Prozesskonzepte für ein breites Anwendungsfeld. Vor allem im Bereich der Lebensmittelverarbeitung bietet der Einsatz dieser Fluide eine Vielzahl an Vorteilen gegenüber konventionellen Prozessen.

Insbesondere komprimiertes CO<sub>2</sub> kann aufgrund seiner besonderen Eigenschaften neue Prozesswege eröffnen oder die oft umweltschädlichen organischen Lösungsmittel in konventionellen Extraktionsverfahren ersetzen. Zur Entwicklung, Auslegung und Optimierung solcher Prozesse ist jedoch die Kenntnis des vollständigen Prozessmechanismus sowie der wichtigsten Prozessparameter essentiell. Eine *in-line* Prozessanalyse auf Basis optische Messtechniken besitzt ein hohes Potenzial für die Erfassung der hierfür benötigten Daten.

Die vorliegende Arbeit zeigt die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie für die *in-line* Prozessüberwachung im Bereich der Lebensmittelverarbeitung mittels überkritischen und nahkritischen Fluiden. Die nicht-invasive Messtechnik gibt Einblicke in die Pasteurisierung von flüssigen Lebensmitteln mit komprimiertem Kohlendioxid, in die Trocknung von Obst und Gemüse mit druckbeaufschlagtem CO<sub>2</sub> und in die Hopfenextraktion mit überkritischem CO<sub>2</sub>. Für die Analyse dieser Prozesse wurden selbst entwickelte Raman-Sensoren verwendet. Der Einfluss störender Fluoreszenzsignale in den Ramanspektren konnte mit mathematischen und experimentellen Methoden vollständig unterdrückt werden.

Während der Pasteurisierung flüssiger Lebensmittel mit komprimiertem Kohlendioxid wurde die Lösungskinetik von CO<sub>2</sub> in das flüssige Produkt bei unterschiedlichen Prozessbedingungen *in situ* gemessen. Eine Korrelation mit der Inaktivierungsrate von *Saccharomyces cerevisiae*, mit der die zu verarbeiteten Lebensmittel beimpft wurden, zeigte, dass diese nicht unmittelbar von der absoluten Menge an gelöstem CO<sub>2</sub> abhängt. Stattdessen konnten innere und äußere Diffusionseffekte als geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifiziert werden.

Messungen während der Trocknung von Mango und Kaki mit druckbeaufschlagtem CO<sub>2</sub> ergaben, dass die Extraktion von Wasser aus der Fruchtmatrix hauptsächlich von der in der Frucht enthaltenen CO<sub>2</sub>-Menge bestimmt wird.

Vor der Realisierung eines Raman-Sensors zur Überwachung der überkritischen Fluidextraktion von Hopfen, wurde eine geeignete Anregungswellenlänge im grünen Wellenlängenbereich identifiziert. Anschließend wurde ein Messsystem nach dem Prinzip der *Shifted-Excitation Raman Difference Spectroscopy* (SERDS) entwickelt. Mit Hilfe dieses

Systems wurde die Extraktionen von zwei verschiedenen Hopfensorten unter industriellen Extraktionsbedingungen analysiert. Während der Experimente wurde die Gesamtmenge an gelöstem Hopfenextrakt im  $\text{CO}_2$  und erstmals auch die Menge an  $\alpha$ -Lupulinsäure im Extrakt in-line und in Echtzeit bestimmt. Die aus den optischen Messungen gewonnenen Daten wurden durch eine Probenahme und externe Analyse (HPLC + MS) validiert.





|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Symbols, Abbreviations and Indices .....</b>                                          | <b>I</b>  |
| <b>1 Introduction .....</b>                                                              | <b>1</b>  |
| <b>2 State of the Art and Objective .....</b>                                            | <b>3</b>  |
| 2.1 Food Processing.....                                                                 | 3         |
| 2.1.1 Conventional Food Processing .....                                                 | 4         |
| 2.1.2 Alternatives to Conventional Food Processing.....                                  | 6         |
| 2.2 Process Control in the Supercritical or Pressurized Fluid Processing of Foods ....   | 8         |
| 2.2.1 Conventional Methods .....                                                         | 8         |
| 2.2.2 Potential of Process Analytical Technology .....                                   | 9         |
| 2.3 Objective .....                                                                      | 11        |
| <b>3 Application-oriented Fundamentals .....</b>                                         | <b>15</b> |
| 3.1 Supercritical and Pressurized CO <sub>2</sub> Processing of Natural Substances ..... | 15        |
| 3.1.1 Properties of Supercritical Fluids .....                                           | 15        |
| 3.1.2 Dense Phase CO <sub>2</sub> Pasteurization .....                                   | 17        |
| 3.1.3 Pressurized CO <sub>2</sub> Drying .....                                           | 19        |
| 3.1.4 Supercritical Fluid Extraction.....                                                | 21        |
| 3.2 Raman Spectroscopy .....                                                             | 25        |
| 3.2.1 Qualitative and Quantitative Nature of Raman Spectroscopy .....                    | 28        |
| 3.2.2 Fluorescence Elimination in Raman Spectroscopy .....                               | 34        |
| <b>4 Dense Phase Carbon Dioxide Treatment for the Inactivation of Liquid Media ....</b>  | <b>40</b> |
| 4.1 Experimental Setup and Procedure .....                                               | 40        |
| 4.1.1 Dense Phase Carbon Dioxide Equipment.....                                          | 40        |
| 4.1.2 Raman Setup .....                                                                  | 41        |
| 4.1.3 Experimental Procedure .....                                                       | 42        |
| 4.2 Spectra Processing for the Quantification of the Raman Spectra.....                  | 43        |
| 4.3 Results and Discussion .....                                                         | 50        |

|          |                                                                                                                                           |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1    | Effect of Pressure and Agitation.....                                                                                                     | 50        |
| 4.3.2    | Effect of Temperature .....                                                                                                               | 56        |
| 4.3.3    | Effect of Medium .....                                                                                                                    | 57        |
| <b>5</b> | <b>Pressurized CO<sub>2</sub> Drying of Fruit Slices .....</b>                                                                            | <b>60</b> |
| 5.1      | <i>Experimental Setup and Procedure .....</i>                                                                                             | <i>60</i> |
| 5.1.1    | Pressurized CO <sub>2</sub> Drying Equipment.....                                                                                         | 60        |
| 5.1.2    | Raman Setup .....                                                                                                                         | 60        |
| 5.1.3    | Experimental Procedure .....                                                                                                              | 61        |
| 5.2      | <i>Spectra Processing for the Quantification of the Raman Spectra.....</i>                                                                | <i>62</i> |
| 5.3      | <i>Results and Discussion .....</i>                                                                                                       | <i>64</i> |
| <b>6</b> | <b>Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Hop .....</b>                                                                               | <b>72</b> |
| 6.1      | <i>Preliminary Studies and Preparatory Work.....</i>                                                                                      | <i>72</i> |
| 6.1.1    | Identification of the Appropriate Excitation Wavelength .....                                                                             | 72        |
| 6.1.2    | Construction and Field Trial of a “Green” Raman Sensor for the Shifted<br>Excitation Raman Differential Spectroscopy (SERDS)-Method ..... | 74        |
| 6.1.3    | Construction and Field Trial of an Optical Accessible High Pressure Cell for the<br>SFE of Hop .....                                      | 82        |
| 6.2      | <i>Measurement Series In-House .....</i>                                                                                                  | <i>83</i> |
| 6.2.1    | Experimental Setup and Procedure .....                                                                                                    | 83        |
| 6.2.2    | Results and Discussion.....                                                                                                               | 85        |
| 6.3      | <i>Measurement Series at the Lab-Scale Extraction Plant .....</i>                                                                         | <i>87</i> |
| 6.3.1    | Experimental Setup and Procedure .....                                                                                                    | 87        |
| 6.3.2    | Results and Discussion.....                                                                                                               | 89        |
| <b>7</b> | <b>Summary and Outlook .....</b>                                                                                                          | <b>97</b> |
| <b>8</b> | <b>Bibliography .....</b>                                                                                                                 | <b>99</b> |