

EKSTRAKCJA SUROWCÓW ROŚLINNYCH W WARUNKACH NADKRYTYCZNYCH Z UŻYCIEM CO₂

Słowa kluczowe: *ekstrakcja surowców roślinnych, ekstrakcja nadkrytyczna, ekstrakt chmielowy, oleje wielonienasycone, ditlenek węgla.*

Streszczenie

Omówiono podstawy teoretyczne ekstrakcji nadkrytycznej oraz krajowe osiągnięcia technologiczne w zakresie ekstrakcji surowców roślinnych. Technologia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych w skali przemysłowej używana jest od początku XX wieku w kilku dziedzinach przemysłu, np. spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym. Technologia ekstrakcji surowców roślinnych w skali przemysłowej została wdrożona na szeroką skalę w Niemczech w latach 70. XX wieku do wytwarzania ekstraktów z chmielu dla przemysłu piwowarskiego oraz usuwania kofeiny z ziaren kawy oraz z liści herbaty.

Polska ma także udział w opracowaniu technologii ekstrakcji nadkrytycznej do ekstrakcji wybranych związków z surowców roślinnych. W Instytucie Nawozów Sztucznych (INS) w Puławach opracowano technologię ekstrakcji żywic z szyszek chmielowych oraz technologię ekstrakcji olejów nienasyconych z nasion owoców jagodowych w nadkrytycznym CO₂. Na bazie tych opracowań w roku 2000 uruchomiono w INS w skali przemysłowej pierwszą w kraju, a także w krajach Europy Środkowo-Wschodniej, instalację do ekstrakcji chmielu o wydajności 3000 t/r. Instalacja może pracować pod ciśnieniem do 300 bar i posiada wystarczającą moc do pokrycia krajowego zapotrzebowania na przerób polskiego chmielu oraz wykonywania usług przerobu chmielu dla innych kontrahentów. Opracowana technologia zapewnia wysoką sprawność odzysku żywic, olejków oraz spełnia najwyższe wymagania jakościowe.

W połowie roku 2011 uruchomiono kolejną instalację badawczo-produkcyjną do ekstrakcji surowców roślinnych, także według technologii opracowanej w INS. Instalacja ta o zdolności przerobowej rzędu 2000 t/r ma charakter uniwersalny i jest w stanie wytwarzać ekstrakty z wielu innych surowców roślinnych, w tym ziół. Instalacja może pracować w zakresie ciśnień 200–530 bar oraz może produkować także ekstrakty z papryki, a także z innych surowców roślinnych wymagających podwyższonego ciśnienia (glony).

Wprowadzenie

Polska jest znaczącym producentem chmielu, owoców, warzyw, ziół i innych surowców roślinnych znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu [1-4]. Surowce te są przetwarzane z użyciem różnych technologii w zależności od przeznaczenia produktu finalnego. Szczególnie interesujące produkty mogą być uzyskane w wyniku przetwarzania tych surowców lub pozostałości po ich przetworzeniu przy pomocy ekstrakcji z wykorzystaniem ditlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. W wyniku ekstrakcji można otrzymać, w zależności od rodzaju surowca, np. oleożywice, olejki, oleje nienasycone, polifenole i wiele innych substancji roślinnych nadających się do wykorzystywania w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym lub kosmetycznym. Wybrane stałe pozostałości poekstrakcyjne mogą być wykorzystane także przez przemysł paszowy. W Polsce, w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach, wdrożono w roku 2000 proces przerobu chmielu w skali przemysłowej z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej. Uzyskane doświadczenia w tej dziedzinie, uzupełnione m. in. wynikami badań prowadzonymi na instalacji badawczej Instytutu, zostały wykorzystane do opracowania technologii ekstraktów roślinnych z użyciem innych surowców. Opierając się na tych doświadczeniach, opracowano założenia oraz projekt procesowy nowej uniwersalnej instalacji badawczo-produkcyjnej o zdolności przerobowej surowca ok. 2000 t/r, do ekstrakcji surowców roślinnych. Instalacja została wybudowana w ramach projektu RPW dofinansowanego przez PARP i została uruchomiona w połowie roku 2011.

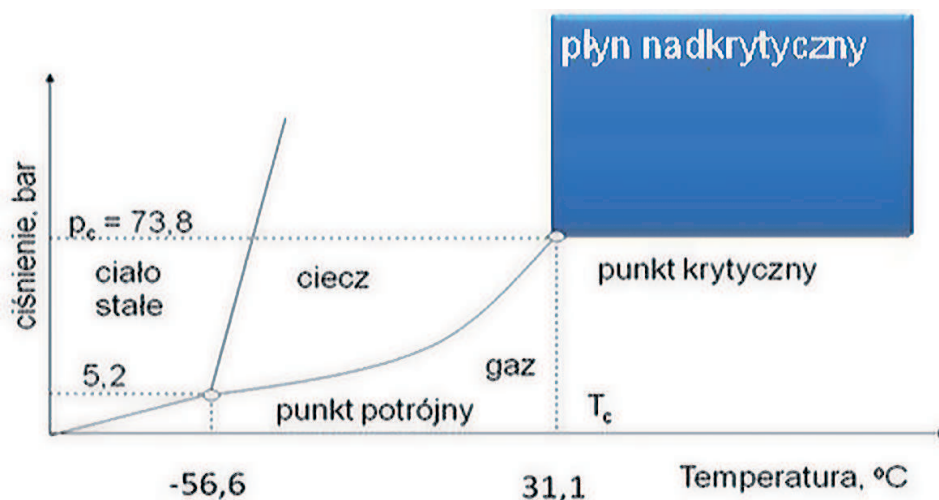
Podstawy ekstrakcji nadkrytycznej

Płyny w stanie nadkrytycznym zaobserwowano i udokumentowano po raz pierwszy na początku XIX w. [1,5,6]. Zastosowania w skali przemysłowej przysły znacznie później, w miarę jak postępował proces badania i interpretacji zjawisk zachodzących z udziałem płynów nadkrytycznych, zwłaszcza w okresie ostatnich 30 lat [7-10]. Pogłębiona znajomość, zwłaszcza procesów wymiany ciepła i masy w układach z płynami nadkrytycznymi, jest jeszcze krótsza i wynosi około 15 lat. Wiele problemów pozostaje ciągle jeszcze otwartych i stanowi przedmiot intensywnych badań. Dotyczy to np. badania i opisu matematycznego zjawisk wymiany energii oraz masy zachodzących w obszarze punktu krytycznego. Ponadto zachodzące zjawiska towarzyszące ekstrakcji w układzie ciało stałe-płyn nadkrytyczny posiadają w istocie charakter stochastyczny, często o przebiegu niestacjonarnym. Dlatego też nadchodzi pora, aby użyć odpowiedniego aparatu matematycznego do opisu tych zjawisk oraz zweryfikować dotychczasowe podejście o charakterze deterministycznym.

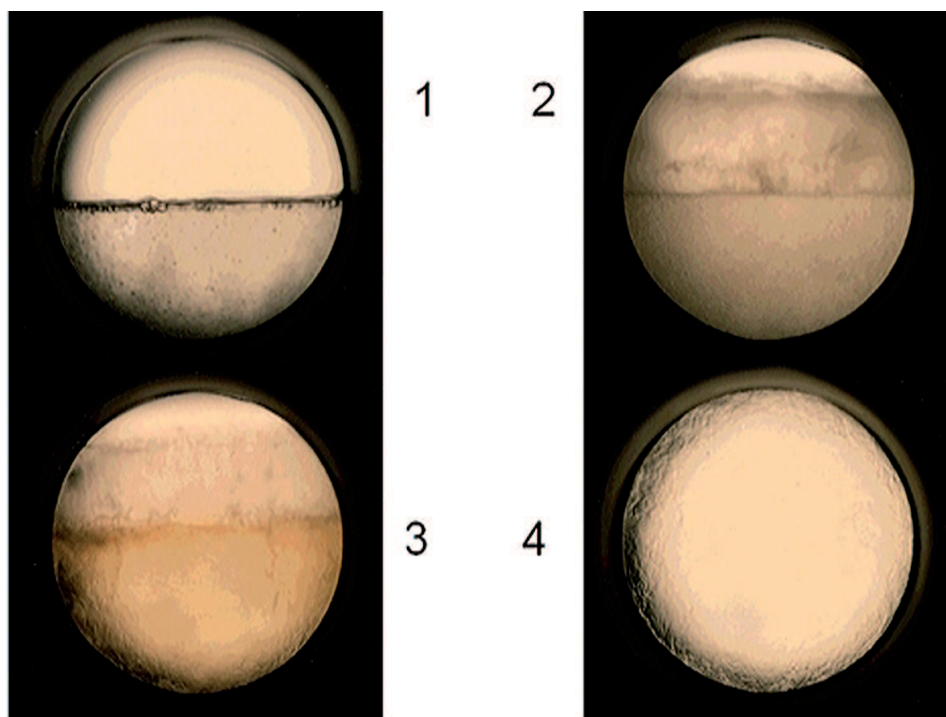
Własności fizyczne i transportowe płynów nadkrytycznych

Ciecz lub gaz osiągają stan nadkrytyczny i stają się płynami w stanie nadkrytycznym (*supercritical fluids*, SF), gdy temperatura i ciśnienie w jakim się znajdują, przekracza wartości ich parametrów krytycznych: temperatury (T_c) i ciśnienia (P_c). Powstała faza posiada własności pośrednie między cieczą a gazem. Płyny w stanie nadkrytycznym nie mogą być skroplone przez podniesienie ciśnienia. Poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia można zmieniać właściwości fizykochemiczne płynów nadkrytycznych, co znajduje zastosowanie w praktyce. Szczególnie duże zmiany własności fizykochemicznych obserwuje się w pobliżu punktu krytycznego. W obszarze tym nawet niewielkie zmiany ciśnienia powodują duże zmiany współczynnika lepkości oraz dyfuzji, a także gęstości. Na rysunku 1 przedstawiono wykres fazowy dla ditlenku węgla. Zaznaczono na nim charakterystyczne punkty, tzw. punkt potrójny oraz punkt krytyczny. Zaznaczono także obszary gazu, cieczy, ciała stałego oraz obszar nadkrytyczny. Należy zwrócić

uwagę, że parametry krytyczne dla ditlenku węgla są dość łagodne (T_c , P_c). Na rysunku 2 przedstawiono zdjęcia ditlenku węgla w różnych fazach przemian fazowych. Na rysunku 2.1 widać układ dwufazowy z wyraźnie zaznaczoną granicą pomiędzy cieczą a parą. Na rysunku 2.2., w miarę podgrzewania zbiornika z ditlenkiem węgla, następuje powolne zacieranie się granicy pomiędzy cieczą a parą. Na kolejnym rysunku 2.3. można obserwować postęp tego procesu. Natomiast na rysunku 2.4 obserwuje się już pełne przejście do stanu nadkrytycznego. Na zdjęciu pojawia się wyraźnie tylko jedna faza.



Rys. 1. Wykres fazowy dla ditlenku węgla.



Rys. 2. (2.1, 2.2, 2.3, 2.4.) Zdjęcia ditlenku węgla w różnych etapach przemian fazowych.

W tabeli 1 zestawiono wybrane parametry fizyczne i transportowe płynów występujące w fazie ciekłej, nadkrytycznej i gazowej. Z zamieszczonych danych wynika, że parametry płynów nadkrytycznych mieszczą się w przedziale pomiędzy parametrami fizycznymi i transportowymi gazów i cieczy.

Tabela 1. Wykaz parametrów fizycznych i transportowych.

Parametry fizyczne i transportowe	Ciecz	Płyn nadkrytyczny	Gaz, t, p - otoczenia
Gęstość, kg/m ³	600-1600	200-800	0,6-2
Lepkość, Pas	(0,5 – 1,0) 10 ⁻³	(0,5 – 1,0) 10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Dyfuzyjność, m ² /s	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸ – 10 ⁻⁷	10 ⁻⁵

Zachowanie się płynu w warunkach nadkrytycznych można rozpatrywać w kategoriach jego mobilności. Mobilność ta dla płynów w warunkach nadkrytycznych oceniana jest bardzo wysoko. W rezultacie można stwierdzić, że rozpuszczalność w płynie nadkrytycznym jest zbliżona do rozpuszczalności w fazie ciekłej, podczas gdy zdolność do penetracji stałej matrycy jest zbliżona do własności transportowych gazów. Oznacza to, że proces ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych jest znacznie szybszy w porównaniu do procesów klasycznej ekstrakcji cieczowej. Jednocześnie łatwa możliwość sterowania parametrami procesu zapewnia określoną selektywność oraz daje możliwość prowadzenia rozdziału produktów ekstrakcji. Szybkość ekstrakcji zależy od gęstości płynu nadkrytycznego, która zależy od ciśnienia i temperatury. Zdolność płynu nadkrytycznego do rozpuszczania ciał stałych zależy zarówno od gęstości jak również od temperatury. Przy wyższych temperaturach i tych samych gęstościach proces ekstrakcji przebiega szybciej.

Podsumowując typowe właściwości płynu nadkrytycznego, można stwierdzić, że:

1. Płyny w stanie nadkrytycznym posiadają dużą gęstość zbliżoną do cieczy i jednocześnie są ściśliwe.
2. Właściwości płynu w stanie nadkrytycznym można łatwo zmieniać poprzez zmiany jego ciśnienia i temperatury.
3. Nawet przy określonej niewielkiej odległości punktu pracy od punktu krytycznego można zauważyć różne właściwości płynu nadkrytycznego, które mogą wpływać na kinetykę oraz dynamikę procesu ekstrakcji.

Surowce

Przetwórstwo chmielu

W latach 90. XX wieku rozpoczęła się intensywna modernizacja browarów w naszym kraju, która doprowadziła do istotnych zmian technologicznych w produkcji piwa. Szyszki chmielowe stosowane dotychczas na określonym etapie produkcji zostały wyparte najpierw przez granulaty, a obecnie granulaty są stopniowo wypierane przez ekstrakty chmielowe. W chwili obecnej do produkcji piwa używa się zarówno granulatów, jak również ekstraktów chmielowych. Jednakże zużycie ekstraktów stopniowo ulega zwiększeniu i należy oczekiwać dalszego wzrostu zainteresowania, zwłaszcza dużych producentów piwa, ekstraktem chmielowym. Zbudowane w Instytucie Nawozów Sztucznych instalacje do przetwórstwa chmielu składają się z dwóch węzłów: węzła suszenia wraz z granulacją chmielu oraz węzła ekstrakcji chmielu i stanowią obecnie zintegrowany ciąg technologiczny, w którym chmiel dostarczony przez producenta jest suszony, granulowany, a następnie poddawany ekstrakcji CO₂ w warunkach nadkrytycznych [3,9-15]. Lokalizacja instalacji do przerobu chmielu w Puławach została podyktowana m. in. tym, że siedziba Instytutu mieści się w Polsce Wschodniej, która jest jednocześnie ważnym krajowym ośrodkiem produkcji rolniczej, w tym chmielu (Lubelszczyzna produkuje około 82% krajowej produkcji chmielu). Region jest więc naturalnym zapleczem surowcowym dla produkcji ekstraktów. Pomimo niewielkiego udziału Polski w światowej produkcji chmielu – Polska produkuje dotychczas około 3 200 ton chmielu rocznie, a ostatnio produkcja osiąga około 1600

t/rok (dla porównania Niemcy ok. 30 000 ton) – w strukturze polskiego rolnictwa chmielarstwo jest elementem, który korzystnie kształtuje strukturę polskiego rolnictwa. Ponadto ta dziedzina produkcji rolnej generuje miejsca pracy, w tym zatrudnienie w sektorach przetwórczych współpracujących z producentami chmielu.

Zioła

Polska jest krajem o dużym potencjale w zakresie produkcji surowców zielarskich. Uprawa ziół w Polsce posiada wieloletnią tradycję. Istnieje też wiele nowoczesnych wyspecjalizowanych gospodarstw rolnych związanych z zielarstwem, wiele z nich prowadzi uprawy niektórych gatunków ziół na areale powyżej dwudziestu hektarów.

Ogólna produkcja ziół w Polsce oceniana jest obecnie na około 20 000 ton rocznie [2]. Łączna masa pozyskiwanych rocznie surowców z plantacji wynosi, według danych z ostatnich pięciu lat, około 17 000 ton. Plantacje zielarskie zajmują w Polsce powierzchnie ponad 30 000 hektarów. Zioła uprawia prawie 20 000 gospodarstw rolnych. W uprawie znajduje się obecnie około 70 gatunków roślin leczniczych. W niektórych gatunkach ziół znajdują się oleje, olejki, żywice i inne związki, które mogą być pozyskiwane przy pomocy ekstrakcji nadkrytycznej oraz mogą być przedmiotem zainteresowania przemysłu farmaceutycznego, kosmetycznego oraz spożywczego. W odróżnieniu od innych europejskich rynków leków roślinnych, w Polsce duże znaczenie mają środki stosowane w chorobach i zaburzeniach układu pokarmowego oraz przeznaczone do ogólnej poprawy odporności organizmu.

Kosmetyki naturalne, zawierające określone substancje pochodzenia roślinnego, wzbudzają także coraz większe zainteresowanie rynku. Wzrost zainteresowania konsumentów kosmetykami ziołowymi przyczynia się też do wzrostu zainteresowania przedsiębiorstw zielarskich produkcją różnego rodzaju preparatów roślinnych do celów kosmetycznych.

Przedmiotem szczególnego zainteresowania są obecnie roślinne substancje aktywne stosowane do kosmetyków o specjalnych działaniach. Od wielu lat na rynku produktów spożywczych pojawiają się różne nowe formy żywności, w tym głównie suplementy diety. Jednymi z ważniejszych składników funkcjonalnych tych produktów są przetwory zielarskie. Stwarza to zupełnie nowe możliwości dla przemysłu zielarskiego. Powstaje nowy, ekonomicznie ważny, obszar rozwoju produkcji rolnej. Pomimo stałego rozszerzania asortymentu ziół uprawnych, zbiór ich ze stanu naturalnego będzie jeszcze przez pewien czas jednym ze źródeł zaopatrzenia przemysłu zielarskiego w surowce. Uważa się, że możliwe jest pozyskiwanie masy surowców zielarskich pochodzących ze stanowisk naturalnych na poziomie siedmiu tysięcy ton rocznie bez widocznego wpływu na środowisko naturalne. Obecne trendy krajowe wskazują, że zbiory ze stanowisk naturalnych w przyszłości będą malały na rzecz surowców pochodzących głównie z upraw.

Polska posiada znaczną liczbę własnych odmian roślin leczniczych. Istniejące na terenie Polski zakłady zielarskie dysponują dużym potencjałem przetwórczym. Panuje przekonanie, że zdolności produkcyjne tych zakładów przekraczają potrzeby krajowego rynku. Także zdolności produkcyjne w zakresie rozpuszczalnikowej ekstrakcji ziół zostały w ostatnich latach zwiększone i znacznie przekraczają krajowe potrzeby.

Pojawiły się natomiast nowe możliwości pozyskiwania ekstraktów z ziół w oparciu o czyste, ekologiczne technologie, np. w oparciu o ekstrakcję nadkrytyczną z użyciem ditlenku węgla. Ze względu na selektywne działanie ditlenku węgla jako rozpuszczalnika, technologia ekstrakcji SCF umożliwia, do pewnego stopnia, prowadzenie rozdziału produktów, czego nie można dokonać w procesie ekstrakcji z użyciem rozpuszczalników organicznych. Osobnym problemem są potrzeby poszczególnych dziedzin przemysłu w zakresie dalszego przerobu otrzymanych ekstraktów. Ekstrakty te mogą być przetwarzane na wiele sposobów, także poza przemysłem farmaceutycznym. Nadziejemy na pełniejsze wykorzystanie ekstraktów stanowi rozwój firm tech-

nologicznych skupionych wokół parków naukowo-technologicznych intensywnie rozwijanych w wielu ośrodkach w kraju. Analizy wskazują, że krajowy przemysł zielarski jest ukształtowany na dobrych podstawach i nie wymaga szczególnych działań wspomagających. Niezbędna jest natomiast rozbudowa zaplecza technicznego, które pozwoli na dalszy przerób uzyskanych ekstraktów. Przedsiębiorstwa zajmujące się przetwórstwem zielarskim wiedzą, że przyszłość należy do ekstraktów wysoko przetworzonych o dużej wartości dodanej. Rozwiązania opracowane w INS, wcześniej przeznaczone dla potrzeb technologii ekstraktów chmielowych, obecnie stwarzające możliwość zastosowania do ekstrakcji wielu innych surowców roślinnych, mogą znakomicie pomóc w dostarczeniu technologii dla zaawansowanego przetwórstwa. Jeżeli surowiec zielarski będzie przez plantatorów traktowany jak surowiec farmaceutyczny, a przetwórstwo zielarskie przyjmie cechy nowoczesnego przemysłu farmaceutycznego (co w wielu zakładach już ma miejsce), Polska może być liczącym się w świecie krajem w dziedzinie zielarstwa.

Odpady z wytwórni soków

W Polsce produkuje się średnio: truskawek – ok. 180 tys. ton, malin – ok. 50 tys. ton, czarnych porzeczek – ok. 120 ton, porzeczek czerwonych – 65 tys. ton [3]. W wyniku przetwórstwa prowadzonego w wytwórniach soków otrzymuje się odpady, wśród których znajdują się nasiona, resztki miąższu oraz skórki. W ostatnich latach wzrosło w UE i Polsce zainteresowanie nowymi możliwościami wykorzystania i zagospodarowania wyłoków owocowych. Powstają przedsiębiorstwa zajmujące się suszeniem i wydobywaniem oleju z nasion roślin oleistych i nasion owoców. Najczęściej stosuje się technikę tłoczenia na zimno. Tłoczenie oleju z nasion owoców jagodowych na zimno nie jest wydajne i zwykle prowadzi do polimeryzacji składników oleju. Do tego celu bardziej przydatna jest ekstrakcja nadkrytycznym ditlenkiem węgla, dotychczas stosowana w Polsce tylko sporadycznie i w niewielkiej skali. Ta technologia umożliwia ekstrakcję lipofilowych składników z nasion w warunkach zapewniających wysoką jakość higieniczną pozostałości poekstrakcyjnej. Ponieważ, jak wspomniano wcześniej, Polska jest przodującym w świecie producentem owoców jagodowych, zwłaszcza w zakresie porzeczek, truskawek i malin, w związku z tym niezbędne są badania rozwojowe i przemysłowe o dużym potencjale innowacyjnym, które przyczynią się do stopniowego rozwiązania problemu kompleksowego zagospodarowania wyłoków z korzyścią dla środowiska, przedsiębiorców, a także konsumentów, którzy będą zainteresowani spożyciem żywności zmniejszającej ryzyko występowania niektórych chorób cywilizacyjnych. Duże praktyczne znaczenie ma należyte zagospodarowanie wspomnianych nasion owoców jagodowych. Oleje z nasion porzeczek, malin i truskawek zawierają po około 50% kwasu linolowego oraz 30-35% kwasu linolenowego. Oleje z malin i truskawek zawierają wyłącznie kwas α -linolenowy (ALA), zaś olej z porzeczek - kwas ALA w ilości 10-19% i kwas γ -linolenowy (GLA) w ilości 11-24%. Porzeczkę obok wiesiołka i ogórecznika są najważniejszym źródłem kwasu GLA. W organizmie zdrowego, młodego człowieka kwas GLA, 18:3 (ω -6), powstaje w wątrobie z kwasu linolowego. Z wiekiem zanika efektywność tej przemiany i konieczne jest wprowadzanie kwasu GLA z suplementami diety. Nasiona, zwłaszcza porzeczek i truskawek, zawierają też blisko 20% białka i około 50% błonnika, które są zwykle deficytowymi składnikami diety. Nowe technologie i techniki oddzielania nierozpuszczalnych w wodzie składników owoców jagodowych od soku umożliwiają otrzymywanie wyłoków o wysokiej zawartości suchej masy, często powyżej 40% i ponad 30% udziale nasion. To sprawia, że odpady można poddać dalszemu przetwarzaniu polegającemu na odzysku z nich cennych surowców do dalszego wykorzystania. Szczególnie przyjazna dla środowiska i konsumentów jest bezodpadowa i bezrozpuszczalnikowa ekstrakcja lipofilowych składników odpadów z zastosowaniem ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym tzw. ekstrakcja SFE (*supercritical fluid extraction*). Metoda ta jest obecnie najlepszym sposo-

bem pozyskiwania podatnych na utlenianie ekstraktów olejowych bogatych w kwasy α – i γ – linolenowe oraz tokoferole z materiałów roślinnych. Literatura naukowa dostarcza wiele informacji o korzystnym oddziaływaniu składników bioaktywnych, pozyskanych zwykle metodą tłoczenia na zimno, z nasion roślin jagodowych, uprawianych w różnych krajach. Oleje rafinowane z nasion owoców jagodowych w USA i Niemczech są produkowane z przeznaczeniem do produkcji przeciwśłonecznych i przeciwstarzeniowych kremów do pielęgnacji skóry, a w części są stosowane jako suplementy diety. Wiedza o technologii ekstrakcji nadkrytycznej w zastosowaniu do krajowych surowców roślinnych jest ciągle w początkowym etapie rozwoju. W instalacji półtechnicznej Instytutu Nawozów Sztucznych z użyciem tej techniki uzyskano wysoką wydajność procesu i bardzo obiecujący skład oraz właściwości ekstraktów olejowych z czarnej porzeczki, truskawek, malin, aronii, a także innych nasion. Ważnym celem badań i uzasadnieniem ich zakresu jest poszerzenie oferty rynkowej standaryzowanych kosmetycznych olejów z nasion tych owoców i zaproponowanie prozdrowotnych artykułów żywnościowych zarówno suplementów diety jak i żywności powszechnego spożycia wzbogaconej przetworami i ekstraktami uzyskanymi z pozostałości poekstrakcyjnej odpowiednio: porzeczek, malin i truskawek. Badania własne wykazały także, że pozostałości poekstrakcyjne nasion czarnej porzeczki z procesu SFE w skali doświadczalnej, poza znaczną zawartością składników odżywczych, zawierają łatwe do fermentacji frakcje błonnika i charakteryzują się potencjalnym efektem prebiotycznym. Wstępne badania wskazują także na występowanie efektu obniżania wskaźników peroksydacji lipidów i zwiększanie aktywności glikolitycznej mikroflory jelitowej. Terapeutyczne i prozdrowotne właściwości ekstraktów z malin są znane od dawna i są przypisywane pochodnym kwasu elagowego i antocyjanom. W ostatnim dwudziestoleciu nasiliły się badania nad wyjaśnianiem mechanizmów ich prozdrowotnego działania. Materiały poekstrakcyjne truskawek i malin, otrzymane z użyciem techniki SFE są mniej poznane, lecz są podstawy aby przypuszczać, że zawierają hydrolizowane elagotaniny, których właściwości i sposób izolowania wymagają dalszych kompleksowych badań.

Tytoń

Tytoń (*Nicotiana L.*) – rodzaj roślin zielnych z rodziny psiankowatych [16]. Gatunkiem typowym jest *Nicotiana tabacum L.* Występują jako rośliny jednoroczne, dwuletnie, byliny lub krzewy. Głównym psychoaktywnym składnikiem tytoniu jest nikotyna - bezbarwna, bezwonna,



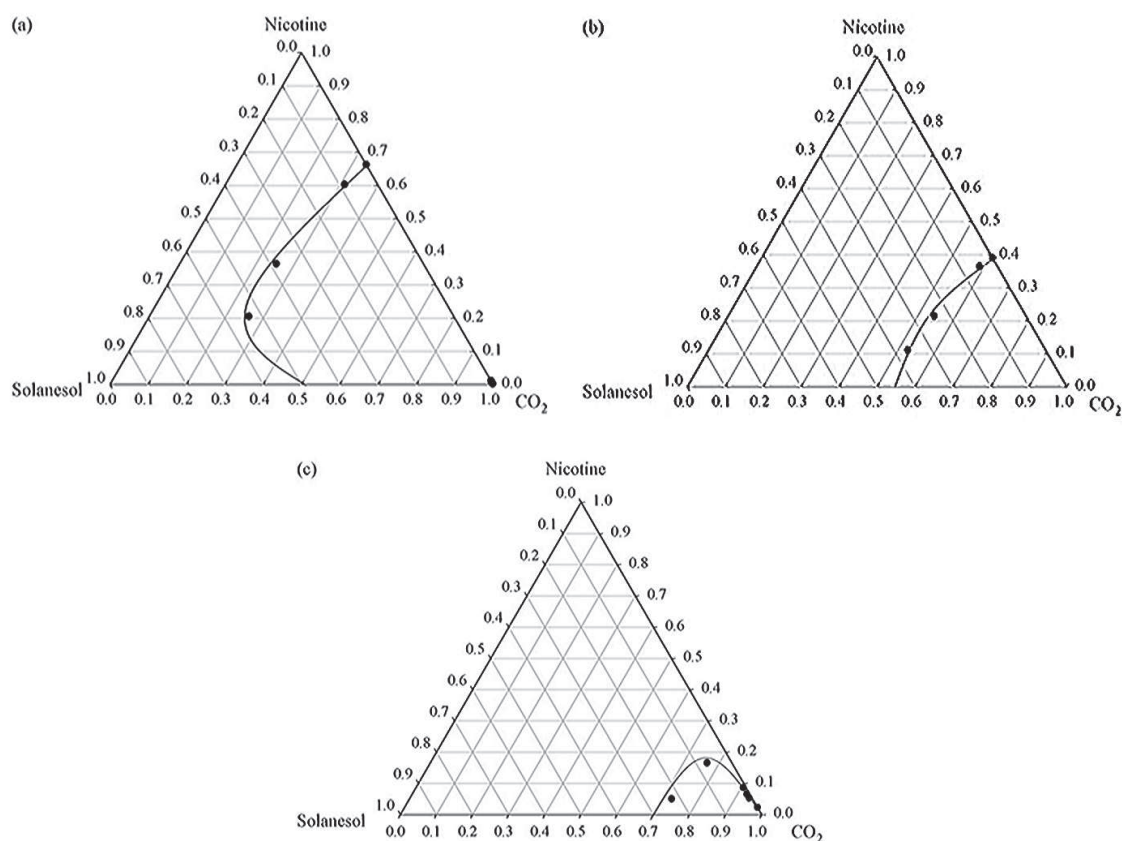
Rys. 3. Tytoń.

oleista substancja, która pod wpływem światła lub tlenu zmienia kolor na brązowy. Tytoń zawiera również wiele innych substancji, np.: solanesol, normikotyne, anabazyne i in.

Rynek tytoniowy ma bardzo duże znaczenie dla gospodarki państwa. Produkcja tego surowca w Polsce stanowi 0,5% produkcji światowej oraz około 11% produkcji UE (Boss Gospodarka 5/2004). Zmniejszenie powierzchni zasiewów spowodowane jest ograniczaniem kontraktacji tytoniu przez krajowe zakłady tytoniowe i nadmiernymi zapasami, które wynikają ze spadku produkcji i wzrostu importu tytoniu nieprzetworzonego. Ostatnio krajowi plantatorzy zostali zmuszeni do zmiany struktury upraw, a mianowicie przekształcenia produkcji tytoni ciemnych (kentucky, market) na korzyść tytoni jasnych (virginia, burley), których udział przekracza obecnie 90% produkcji krajowej (Boss Gospodarka 5/2004). Produkcenci wyrobów tytoniowych, głównie w wyniku nacisków opinii publicznej, poszukują innych zastosowań dla

przetwarzanego przez siebie surowca. Trwają badania nad możliwościami pozyskiwania z liści tytoniu cennych surowców dla przemysłu farmaceutycznego lub kosmetycznego. Ostatnio przedmiotem zainteresowania jest solanesol, którego sumaryczny wzór chemiczny cząsteczki jest $C_{45}H_{74}O$, a jego masa molowa wynosi 631,07.

Zawartość solanesolu w liściach tytoniu waha się w przedziale 1-3 % wag. w zależności od odmiany tytoniu. Solanesol w tytoniu znajduje się głównie w liściach, chociaż niewielkie ilości znajdują się także w łodygach. Solanesol jest prekursorem koenzymu Q10 oraz witaminy K2. Koenzym Q10 bierze udział w dostarczaniu komórkom koniecznej do życia energii wytwarzanej w trakcie procesów utleniania biologicznego. Jest ponadto jednym z ważniejszych antyoksydantów lipidowych, który zapobiega generowaniu się wolnych rodników. Powoduje on także regenerację witaminy E (tokoferolu).



Rys. 4. Wykres fazowy dla układu potrójnego CO_2 –nikoty-na-solanesol przy ciśnieniach: (a) 60 bar, (b) 80 bar, (c) 150 bar [18].

Największe stężenie koenzymu Q10 występuje u człowieka w sercu, wątrobie i nerkach. Natomiast w skórze człowieka zawartość koenzymu Q10 jest stosunkowo niewielka. Do 30. roku życia jest on syntetyzowany przez organizm w wystarczających ilościach, natomiast wraz z wiekiem jego stężenie we krwi i tkankach ulega systematycznemu zmniejszeniu. Na obniżenie jego zawartości mają również wpływ różne czynniki zewnętrzne, np. nieodpowiednia dieta, promieniowanie UV, przebyte choroby, nadmierne spożywanie alkoholu, itp. Szczególnie duże zmiany pojawiają się w wyglądzie skóry, co skutkuje pojawieniem się zmarszczek. Badania naukowe prowadzone zwłaszcza w światowych ośrodkach badawczych potwierdziły skuteczność koenzymu Q10 w zapobieganiu procesowi starzenia się.

W USA w latach 2001-2005 w stanie Maryland uruchomiono projekt wykupu zdolności produkcyjnych gruntów przeznaczonych do produkcji tytoniu oraz wstrzymano jego produkcję dla przemysłu tytoniowego (produkcja papierosów) przez 10 lat. Jednocześnie podjęto próby opra-

cowania i wprowadzenia nowych odmian tytoniu o podwyższonej zawartości solanesolu w celu powrotu do upraw tytoniu i podwyższenia opłacalności jego produkcji, jednakże z przeznaczeniem głównie dla innych dziedzin przemysłu niż tytoniowy, w tym spożywczego (nutraceutyków) i kosmetycznego [17].

Krajowe zakłady tytoniowe są również zainteresowane przetwarzaniem tytoniu pod kątem produkcji związków chemicznych o dużej wartości dodanej, w tym czystego solanesolu. Możliwe jest, że ten nowy kierunek przerobu tytoniu poprawi opłacalność produkcji tytoniu oraz strukturę polskiego rolnictwa, a także przyczyni się do utworzenia nowych miejsc pracy.

Wstępne badania wskazują, że wysuszone i odpowiednio przygotowane liście tytoniu można poddawać ekstrakcji z użyciem CO₂ w warunkach nadkrytycznych. Niestety razem z solanesolem ekstrakcji podlega także nikotyna, która jest niepożądanym składnikiem ekstrakcji. Ponieważ skład ekstraktu można kontrolować poprzez zmiany parametrów procesowych, więc do określonego poziomu można dokonać rozdziału tych związków już na etapie produkcji. Na rysunkach a), b), c) pokazano wykresy fazowe dla układu potrójnego CO₂-nikotyna-solanesol przy ciśnieniach: a) 60 bar, b) 80 bar, c) 150 bar [18]. Na podstawie tych wykresów można dobrać optymalny zestaw parametrów do prowadzenia procesu ekstrakcji w taki sposób, aby uzyskać maksymalny stosunek zawartości solanesolu do nikotyny. Nie eliminuje to jednak w całości zawartości nikotyny w końcowym produkcie po ekstrakcji nadkrytycznym ditlenkiem węgla. Istnieją techniki, które umożliwiają wydzielenie określonego związku z mieszaniny ekstraktów, ale ich zastosowanie w sposób oczywisty wpłynie na wzrost kosztu finalnego produktu.

Głony

Do glonów zalicza się organizmy jedno – lub wielokomórkowe, samożywne, o wymiarach mikroskopijnych lub większe w postaci rozłożystych struktur zwanych plechami. Glony są w większości organizmami samożywnymi, wyposażonymi w barwnik fotosyntetyczny w postaci chlorofilu a [19].

W krajach azjatyckich glony oraz wodorosty należą do cenionych produktów spożywczych. Znajdują zastosowanie także w medycynie naturalnej i kosmetyce.

W krajach zachodnich, także w Polsce, również coraz bardziej docenia się znaczenie ekstraktów z wodorostów i glonów. Ostatnio pojawia się coraz więcej doniesień literaturowych na temat wyników badań nad pozyskiwaniem cennych związków z tych organizmów. Powstają także nowe firmy, których działalność oparta jest o produkty uzyskane w wyniku przetwórstwa tych surowców.

Morszczyń (*Fucus*) – rodzaj wodnych glonów należących do brunatnic. Można go spotkać w strefie przybrzeżnej Bałtyku. Jest stosowany jako składnik mieszanek ziołowych, kosmetyków oraz produktów spożywczych.

Ostatnio coraz częściej dostępne są surowce pozyskane z glonów. Jest to wynikiem coraz szerszej wiedzy na temat ich zastosowania oraz produkcji. Morszczyń był zawsze popularnym surowcem ziołowym w polskiej fitoterapii i większość autorów publikacji z zakresu medycyny naturalnej poświęca jemu sporo miejsca. Morszczyń jako surowiec może wystąpić w postaci o podwyższonej zawartości jodu lub polisacharydów. Surowiec o podwyższonej zawartości jodu zawiera w swoim składzie znaczne ilości związków jodu, mających zdolność oddziaływania na przemianę materii poprzez układ hormonalny oraz na czynności układu oddechowego.

Morszczyń, dla przykładu, posiada zdolność obniżania poziomu cholesterolu we krwi. Pobudza przemianę materii, przyspiesza regenerację tkanek.

Surowce o podwyższonej zawartości jodu stosowane były także w terapii gruźlicy (także gruźlicy kości), chorób wenerycznych, chorób skóry, chorób uczuleniowych, otyłości, nadciśnienia, chorób związanych z nadmierną krzepliwością krwi. Współczesne badania dowiodły sens stosowania tych środków w leczeniu wspomnianych chorób.

Morszczyn pęcherzykowaty (*Fucus vesiculosus*) i **morszczyn piłkowany** (*Fucus serratus*) dostarczają cennego surowca – plechę morszczynową - *Thallus Fuci*.

Do składników czynnych morszczynu zaliczamy: związki jodu 0,04-3,5%, zależnie od pochodzenia, kwas alginowy – do 19%, fukoidyna – do 7%, laminaryna - ok. 2%, mannitol – do 10%. Morszczyn zawiera także brom i arsen, sporo wapnia. Wapń występuje w postaci soli wapniowej kwasu alginowego, węglanu, fosforanu i chlorku. Aktywne są również związki barwnikowe: chlorofil, wiolaksantyna, fukoksantyna i zeaksantyna. Chromatofory morszczynu zawierają chlorofil a i c oraz β -karoten. Zawarte w nim białko jest łatwo przyswajalne, podobnie jak witaminy z grupy B i C oraz sole mineralne.

Morszczyn pobudza czynności tarczycy, zwiększa przemianę materii, rozszerza naczynia krwionośne, obniża ciśnienie krwi, działa antyseptycznie, moczopędnie, żółciopędnie. Likwiduje obrzęki, wykazuje wpływ regenerujący, wzmacniający i przeciwmiażdżycowy.

Haematococcus pluvialis jest mikroalgą zamieszkującą kraje strefy umiarkowanej. W niesprzyjających warunkach środowiska jest ona w stanie wytworzyć niezwykle odporną formę zdolną do przetrwania nawet w skrajnie trudnym środowisku. Jej ściany komórkowe ulegają pogrubieniu, w obrębie komórki akumulują się tłuszcze oraz wytwarzana jest astaksantyna. Astaksantyna chroni jądro komórkowe i inne organelle oraz składniki odżywcze przed utlenieniem oraz wpływem promieniowania UV. Dzięki niej alga jest w stanie przetrwać długie okresy suszy i surowe warunki klimatyczne.

Astaksantyna nadaje czerwonawe zabarwienie m.in. łososiom, pstrągom, homarom, krewetkom i krabom. Jest ona bardzo silnym antyoksydantem. W przeciwieństwie do innych antyoksydantów, jej struktura pozwala na umiejscowienie jej w dwuwarstwowej błonie komórkowej, przez co chroni błonę komórkową, białka oraz DNA przed szkodliwym działaniem wolnych rodników.

Astaksantyna chroni składniki lipidowe komórki przed wolnymi rodnikami. Poprawia funkcjonalność i wydłuża żywotność tkanek. Wykazuje silne działanie przeciwzapalne. Wpływa pozytywnie na szereg funkcji i zapobiega wielu poważnym schorzeniom:

- zapobiega starzeniu skóry,
- poprawia elastyczność i nawilżenie skóry,
- podwyższa poziom cholesterolu HDL,
- obniża poziom trójglicerydów we krwi,
- reguluje ciśnienie krwi,
- chroni komórki beta trzustki,
- ogranicza powikłania w cukrzycy.

Głony i wodorosty można poddawać ekstrakcji z wykorzystaniem CO₂ w warunkach nadkrytycznych. Możliwe jest uzyskanie efektywności odzysku na poziomie 95%. Proces powinien przebiegać pod ciśnieniem co najmniej 600 bar, aby uzyskać pożądaną wydajność procesu.

Rozpuszczalność ekstrahowanych substancji w nadkrytycznym ditlenku węgla

Ditlenek węgla jest coraz częściej stosowanym rozpuszczalnikiem do ekstrakcji i rozdzielania ekstraktów roślinnych, zwłaszcza frakcji olejowych zawierających labilne nienasycone kwasy tłuszczowe. Znajomość rozpuszczalności ekstrahowanych substancji w ditlenku węgla w zależności od parametrów rozpuszczalnika jest niezwykle istotna zarówno na etapie projektowania rozwiązań przemysłowych lub półtechnicznych, jak również na etapie prowadzenia badań podstawowych. Ekstrakty roślinne składają się najczęściej z wielu składników o różnej budowie oraz różnych właściwościach fizyko-chemicznych. Są więc mieszaninami o różnych składach

w zależności od pochodzenia. Dlatego też prowadzone są również badania nad określeniem rozpuszczalności zarówno czystych substancji olejowych, jak również ich mieszanin. W wyniku tych prac opracowane zostały modele eksperymentalne, które wymagają identyfikacji niektórych współczynników w zależności od rodzaju surowca użytego do ekstrakcji oraz parametrów procesu. Na ogół modele eksperymentalne budowane są w oparciu o znany model Chrastila [8] i stanowią jego modyfikacje. Postać ogólna modelu Chrastila jest następująca (1):

gdzie: c – rozpuszczalność (kg/m^3), d – gęstość czystego CO_2 w określonych warunkach (kg/m^3), T – temperatura, K , a i b - współczynniki obliczane na podstawie danych doświadczalnych.

$$c = d^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (1)$$

Model Chrastila zakłada, że rozpuszczalność ekstraktów roślinnych w ditlenku węgla zależy od jego gęstości oraz temperatury, co znajduje potwierdzenie w wynikach badań eksperymentalnych prowadzonych w wielu ośrodkach badawczych. Należy zwrócić uwagę na fakt, że ekstrahowane oleje roślinne stanowią mieszaniny trójglicerydów, wolnych kwasów tłuszczowych, monoglicerydów oraz diglicerydów kwasów tłuszczowych. Poszczególne związki wykazują różne rozpuszczalności w zależności od parametrów ciśnienia i temperatury. Rozpuszczalność mieszaniny można obliczyć na podstawie zależności (2):

gdzie: s_m oznacza stężenie substancji odniesione do gęstości rozpuszczalnika w warunkach ekstrakcji, czyli rozpuszczalność danej substancji w odniesieniu do rozpuszczalnika oraz

$$s_m = \sum_{i=1}^k x_i s_i \quad (2)$$

x_i - udział masowy określonej frakcji w fazie płynu,

s_m – oznacza rozpuszczalność mieszaniny.

Ze względu na różną rozpuszczalność poszczególnych związków zawartych w ekstraktach możliwa jest ich częściowa separacja. Efektem tego procesu jest lub może być uzyskiwanie wzbogaconych lub zubożonych frakcji olejowych w niektóre składniki już na etapie produkcji. Aby to było możliwe, należy kontrolować skład ekstraktów na etapie produkcji. Można to wykonać z użyciem aparatury analitycznej do kontroli procesu na bieżąco, co powinno umożliwić precyzyjną kontrolę składu mieszaniny olejowej na wszystkich etapach produkcji. Możliwe jest także prowadzenie kontroli przebiegu procesu w oparciu o model matematyczny, który jednakże wymaga okresowej weryfikacji ze względu na znaną zmienność składu surowców roślinnych.

Przygotowanie surowców do ekstrakcji

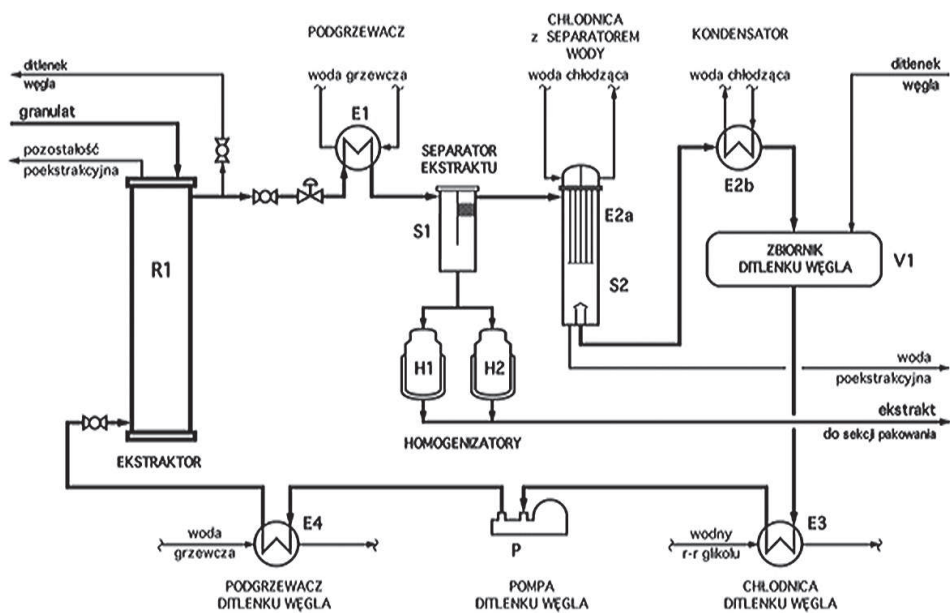
Ekstrakcji mogą być poddawane różne części roślin, np. kwiaty, liście, nasiona, łodygi, kłącza, korzenie. Wszystkie te części muszą być poddane obróbce, zanim zostaną włożone do ekstraktora. Celem obróbki jest takie przygotowanie wsadu do ekstrakcji, aby rozpuszczalnik miał ułatwiony dostęp do tzw. matrycy zawierającej ekstrakt. Obróbka polega na mieleniu, krojeniu, zgniataniu, płatkowaniu oraz czasem odsiewaniu i separacji poszczególnych frakcji, a czasem granulowaniu. Dla każdego surowca poddawanego ekstrakcji nadkrytycznej należy wybrać optymalną metodę obróbki, charakterystyczną dla tego surowca, pozwalającą uzyskać możliwie najlepsze efekty, np. maksymalną wydajność ekstraktu lub jego określony skład chemiczny. W dziedzinie przygotowania surowców do ekstrakcji wykonano wiele badań w laboratoriach wielu krajów. Wyniki badań pozwoliły określić optymalne rozmiary cząstek przeznaczonych do ekstrakcji w zależności od rodzaju surowca oraz określić efektywność procesu ekstrakcji

przy określonym sposobie jego przygotowania. W przypadku ekstrakcji olejków opracowano metody docierania do struktur, w których skumulowane są olejki poprzez umieszczenie surowca w komorze ciśnieniowej, podniesienie ciśnienia do ok. 60-80 bar oraz szybką ekspansję, co powoduje niszczenie osłon oraz ułatwia dostęp rozpuszczalnika do produktu [20,21].

Opis procesu ekstrakcji nadkrytycznej

Do pozyskiwania ekstraktów z materiałów roślinnych coraz szerzej stosowana jest ekstrakcja płynem nadkrytycznym (SFE) z użyciem ditlenku węgla [16,19]. Ditlenek węgla jest gazem całkowicie niepalnym i nietoksycznym i jest chętnie wykorzystywany do ekstrakcji cennych związków roślinnych. Istnieje łatwość kontrolowania jego zdolności do rozpuszczania różnych substancji poprzez zmianę parametrów procesu. Możliwości tej nie oferują tradycyjne metody ekstrakcji w układzie ciało stałe – ciecz. Ditlenek węgla nie rozpuszcza niektórych związków, jak np. fenoli, alkaloidów czy glikozydów ze względu na ich polarny charakter. Niewielki dodatek rozpuszczalników organicznych, np. metanolu, etanolu, acetonu, acetonitrylu, eteru etylowego, dichlorometanu lub dodatku wody pozwala na zwiększenie wydajności procesu ekstrakcji związków polarnych.

Proces ekstrakcji jest prowadzony w aparaturze wysokociśnieniowej. Instalacja do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych zbudowana jest następujących podstawowych elementów: ekstraktora R1, wymienników ciepła E1, E2a, E2b, E3, E4, pompy cyrkulacyjnej P1A, systemu chłodniczego, separatorów S1 i S2, zaworów ekspansyjnych. Proces ekstrakcji ma charakter szarżowy. Każdy cykl produkcyjny rozpoczyna się od załadunku materiału do ekstraktora, po czym następuje zamknięcie aparatu przy pomocy specjalnego zamka zwanego szybkozamkiem. Kolejną operacją jest powolne podnoszenie ciśnienia w ekstraktorze do wartości ciśnienia roboczego. Szybkość podnoszenia ciśnienia limitowana jest wartością temperatury wewnątrz ekstraktora oraz wydajnością pompy. Dopuszczalną wysokość temperatury ustala się pod kątem wymagań technologicznych określonych dla przetwarzanego materiału oraz ze względu na dopuszczalne parametry pracy ekstraktora - temperatura wewnątrz ekstraktora nie powinna przekraczać określonego poziomu podanego przez producenta ekstraktora. Po osiągnięciu określonego poziomu temperatury wewnątrz aparatu podczas procesu ekstrakcji należy spowolnić proces napełniania ekstraktora lub chwilowo nawet go zatrzymać. Proces napełniania można kontynuować dopiero po obniżeniu się temperatury do bezpiecznego poziomu. Po osiągnięciu ciśnienia roboczego w ekstraktorze następuje uruchomienie cyrkulacji ditlenku węgla. Jest to początek właściwego procesu ekstrakcji. Do pompy cyrkulacyjnej podaje się ciekły ditlenek węgla schłodzony do odpowiedniej temperatury, aby zapobiec kawitacji oraz uszkodzeniu zaworów lub rur pompy. Poziom schłodzenia ditlenku węgla zależy od ciśnienia, do jakiego sprężany jest ditlenek węgla. Ditlenek węgla po redukcji ciśnienia może być schładzany przy pomocy odpowiedniego agregatu chłodniczego lub przy pomocy innego systemu chłodniczego (np. chłodzenie wodne). Schemat obiegu ditlenku węgla pokazano na Rys. 5. Proces ekstrakcji trwa przez określony czas, charakterystyczny dla danego surowca, aż do wyczerpania się złoża. Po wyczerpaniu się złoża następuje zatrzymanie ekstraktora i po zredukowaniu ciśnienia panującego wewnątrz ekstraktora do poziomu ciśnienia otoczenia i otwarciu ekstraktora, następuje wyładunek złoża. Wymienniki ciepła służą zarówno do dostarczenia ciepła niezbędnego do przeprowadzenia ditlenku węgla w stan nadkrytyczny, E4 oraz do schłodzenia strumienia ditlenku węgla, E3 podawanego do pompy wysokociśnieniowej celem zapobieżenia kawitacji. Inne wymienniki służą do dostarczania ciepła do płaszczy ekstraktorów lub rur, a także separatorów i homogenizatorów celem zapobieżenia osadzaniu się ekstraktu na ściankach aparatów lub rur. Zawory ekspansyjne służą do redukcji ciśnienia do określonego poziomu oraz decydują o stabilności pracy instalacji.



Rys. 5. Schemat technologiczny instalacji do ekstrakcji surowców roślinnych użyciem CO₂ w warunkach nadkrytycznych.

Polskie instalacje przemysłowe do ekstrakcji surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych

Instalacja do ekstrakcji chmielu

Nowoczesne wytwórnie piwa używają głównie ekstraktów chmielowych, które są skoncentrowanymi wyciągami żywic i olejków aromatycznych z szyszek chmielowych. Choć w szyszkach chmielowych jest wiele związków, to do najważniejszych należą α -kwasy i β -kwasy. Przedmiotem handlu są tylko α -kwasy i ich ilość decyduje o opłacalności produkcji i przetwórstwa chmielu. Dlatego też większym zainteresowaniem cieszą się te odmiany chmielu, które zawierają większe zawartości α -kwasów. Odmiany chmielu o niskiej zawartości α -kwasów, nawet jeżeli są cenione przez producentów piwa ze względu na zawartość olejków aromatycznych, ulegają powolnej eliminacji z plantacji jako mniej opłacalne. α -kwasy ulegają w procesie produkcji piwa procesowi izomeryzacji przechodząc w izo- α -kwasy, które są źródłem charakterystycznej goryczki. Izo- α -kwasy mogą ulegać dalszym niekorzystnym przemianom pod wpływem światła podczas przechowywania piwa i dlatego do przechowywania piwa z zawartością izo- α -kwasów używane są ciemne butelki lub metalowe puszki.

W Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach opracowano technologię ekstraktów chmielowych oraz wybudowano i uruchomiono instalację do przerobu szyszek chmielowych według tej technologii. Instalacja do ekstrakcji chmielu składa się z czterech ekstraktorów, każdy o pojemności ok. 2,6 m³. W charakterze rozpuszczalnika używany jest ditlenek węgla w warunkach nadkrytycznych. Instalacja może pracować pod ciśnieniem 250–300 bar oraz przy temperaturze ok. 35–90°C. Proces ekstrakcji chmielu jest procesem periodycznym ze względu na konieczność wymiany złoża w każdym ekstraktorze po jego wyczerpaniu. Zastosowanie czterech ekstraktorów umożliwia prowadzenie procesu ekstrakcji w sposób ciągły, nawet przy krótkotrwałym cyklu ekstrakcji, poprzez utrzymywanie trzech ekstraktorów w ruchu oraz poprzez przygotowanie czwartego ekstraktora do pracy (wyładunek wyekstrahowanego chmielu i załadunek świeżego surowca). Ze względu na konieczność częstego otwierania ekstraktorów w procesie produkcji ekstraktów stosuje się specjalne rozwiązania zamknięć, tzw. szybkozamki, które po-

zwalają otworzyć i zamknąć każdy ekstraktor w czasie rzędu kilkunastu sekund. Ekstraktory wyposażone są układy filtracyjne zabezpieczające przed unoszeniem stałych cząstek chmielu. Ekstraktory połączone są ze sobą poprzez system rur oraz zaworów, które umożliwiają pracę w układzie szeregowym, równoległym lub mieszanym. Jest to niezbędne przy pracy z kilkoma ekstraktorami jednocześnie, gdy wprowadza się do ruchu kolejny ekstraktor ze świeżym chmielem oraz wyłącza z ruchu ekstraktor, w którym zakończony został proces ekstrakcji. Załadunek ekstraktorów odbywa się przy pomocy odpowiedniego systemu zasypu złożonego z wciągnika tzw. big-bagów. Wyładunek wyekstrahowanego chmielu odbywa się przy pomocy transportu pneumatycznego.



Rys. 6. Widok na ekstraktory do ekstrakcji chmielu.

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych

Uniwersalna instalacja badawczo-produkcyjna do ekstrakcji surowców roślinnych złożona jest z dwóch ekstraktorów o objętości roboczej ok. 2,2 m³ oraz średnicy 1 m. Surowiec będzie mógł być wprowadzany do ekstraktorów na dwa sposoby: z użyciem specjalnych koszy lub wsypywany bezpośrednio do aparatu. W zależności od przyjętego sposobu zasypu złoża ekstraktor zostanie odpowiednio przygotowany do pracy.



Rys. 7. Widok na ekstraktory instalacji badawczo-produkcyjnej.

Przy pracy z użyciem koszy filtry zainstalowane są na koszach i nie stosuje się innej filtracji płynu po ekstrakcji. W przypadku pracy bez koszy w ekstraktorach montowane są ruszty wykonane ze spieków oraz filtry w części wylotowej z ekstraktorów. Instalacja może pracować

w zakresie wartości ciśnień od 200 do 530 bar przy temperaturze do 100°C. Posiada ona dwa stopnie separacji: stopień separacji wysokociśnieniowej do 300 bar oraz stopień separacji niskociśnieniowej przy ciśnieniu ok. 60 bar. Ponadto posiada niskociśnieniowy stopień separacji wody pracujący pod ciśnieniem ok. 60 bar. Instalacja przeznaczona jest do ekstrakcji surowców roślinnych, a w szczególności papryki, nasion owoców jagodowych, kiełków ryżowych i zbożowych oraz wielu innych surowców zawierających w szczególności oleje nienasycone. Nie przewiduje się wykorzystania tej instalacji do ekstrakcji chmielu. Instalacja jest wyposażona w agregaty chłodnicze do schładzania ditlenku węgla na ssaniu pompy oraz do schładzania CO₂ i jego kondensacji oraz do separacji wody. Dzięki temu instalacja będzie niezależna od warunków otoczenia i będzie mogła być wykorzystywana przez cały rok.

Podsumowanie

Polska jest krajem o liczącej się produkcji rolniczej w Europie. Sprzyjający klimat pozwala na produkcję wysokiej jakości owoców, warzyw, ziół, a także innych surowców roślinnych. Dlatego polskie produkty pochodzenia roślinnego, zarówno nieprzetworzone jak również przetworzone, są chętnie nabywane przez klientów krajowych i zagranicznych. Polska jest także liczącym się w świecie producentem przetworzonych produktów pochodzenia roślinnego, np. soków, przecierów, dżemów i innych wyrobów przemysłu rolno-spożywczego. Zarówno surowce roślinne (zioła) jak również pozostałości po przerobie owoców (np. nasiona i skórki miąższu) i warzyw mogą być dalej przetwarzane z użyciem ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych. W latach 1997-2000 Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach przeprowadził badania ekstrakcji chmielu oraz opracował technologię ekstraktów chmielowych, następnie wybudował i na przełomie roku 2000/2001 uruchomił pierwszą w krajach Europy Środkowo-Wschodniej instalację do wytwarzania ekstraktów chmielowych. Instytut prowadzi także od kilku lat intensywne badania nad wykorzystaniem innych surowców roślinnych do pozyskiwania cennych produktów dla różnych dziedzin przemysłu. Przeprowadzone w INS próby ekstrakcji nasion owoców jagodowych w warunkach nadkrytycznych potwierdziły obecność wysokiej jakości olejów wielonienasyconych oraz flawonoidów. Uzyskane oleje i barwniki naturalne można wykorzystywać w wielu dziedzinach przemysłu, np. w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym i paszowym. Ekstrakcja surowców roślinnych w warunkach nadkrytycznych z wykorzystaniem CO₂ jest dalej w Instytucie Nawozów Sztucznych intensywnie rozwijana. W ramach tego rozwoju opracowano technologię oraz wybudowano uniwersalną instalację badawczo-produkcyjną do przerobu surowców roślinnych, w tym surowców z zawartością ekstraktów olejowych oraz oleożywic z papryki, którą uruchomiono w połowie 2011 roku. Polska ma szansę być w czołówce producentów wysokiej jakości komponentów kosmetyków, żywności oraz leków, jeżeli dotrzyma kroku najlepszym światowym ośrodkom oraz będzie kontynuować prace nad poszerzeniem swojej oferty opartej na produktach ekstrakcji nadkrytycznej.

Polska jest także aktualnie jedynym producentem ekstraktu chmielowego w Środkowo-Wschodniej Europie na skalę przemysłową z wykorzystaniem procesu ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem ditlenku węgla. Technologia ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych z użyciem CO₂ należy do zaawansowanych technologii, nie zanieczyszcza środowiska, nie generuje szkodliwych pozostałości. Produkty ekstrakcji oraz pozostałości poekstrakcyjne są sterylne czyste bez żadnych szkodliwych dodatków. Ekstrakty mogą być przez długi czas przechowywane bez widocznej utraty cennych właściwości. Pozostałości poekstrakcyjne można przeznaczyć do dalszego wykorzystania np. w przemyśle spożywczym lub paszowym. Istnieje możliwość wykorzystania technologii ekstrakcji do wytwarzania ekstraktów z wielu krajowych

surowców pochodzenia naturalnego, w tym roślinnego. Ekstraktami naturalnymi są zainteresowane firmy należące do przemysłu spożywczego, kosmetycznego, farmaceutycznego i paszowego [4].

Literatura

- [1] E. Janiszewska, D. Wittrowa-Rajchert, Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym, żywności, *Nauka. Technologia. Jakość*, **4** (45) (2005) 5–16.
- [2] J. Jambor, Uprawa ziół i przetwórstwo zielarskie w Polsce - stan obecny i perspektywy rozwoju, 12th International Congress of Polish Herbal Committee, Vol. **53**, No. 2, 2007, s. 22–24.
- [3] E. Rój, A. Dobrzyńska-Inger, D. Kostrzewa, K. Kołodziejczyk, M. Sójka, B. Król, A. Miszczak, J. Markowski, Otrzymywanie ekstraktów olejowych z nasion owoców jagodowych z wykorzystaniem CO₂ w warunkach nadkrytycznych, *Przem. Chem.*, **88** (2009) 1325–1330.
- [4] M. Szumacher-Strabel, P. Zmora, E. Rój, A. Stochmal, E. Pers-Kamczyc, A. Urbańczyk, W. Oleszek, D. Lechniak, A. Cieślak, The potential of the wild dog rose (*Rosa canina*) to mitigate in vitro rumen methane production, *J. Anim. Feed Sci.*, **20** (2011) 285–299.
- [5] C. Cagniard de la Tour, Expose de quelques resultats obtenus par l'action combinee de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'aeu, l'alcool, l'ether sulfurique et l'essence de petrole rectifiee, *Annales de Chimie Physique*, **21** (1822) 127–132.
- [6] B. Widom, Equation of state in neighborhood of critical point, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 3898–3905.
- [7] K.G. Wilson, Renormalization group and critical phenomena. Renormalization group and Kadanoff scaling picture, *Phys. Rev. B*, **4** (1971) 3174–3183.
- [8] J. Chrastil, Solubility of solids and liquids in supercritical gases, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 3016.
- [9] B. Skowroński, Process of hop extraction with CO₂ in supercritical conditions, *Pol. J. Chem. Technol.*, **7** (4) (2005) 29–32.
- [10] B. Skowroński, Z. Mordecka, Polska instalacja ekstrakcji nadkrytycznej chmielu, *Przem. Chem.*, **80** (2001) 521–523.
- [11] E. Rój, Przetwórstwo chmielu w Polsce z wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej, *Chemik*, **62** (2009) 122–125.
- [12] E. Rój, B. Skowroński, Optymalizacja kosztów wytwarzania ekstraktów chmielowych, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 655–657.
- [13] E. Rój, B. Skowroński, Modelowanie procesu ekstrakcji chmielu w warunkach nadkrytycznych, *Przem. Chem.*, **85** (2006) 1140–1141.
- [14] U. Skorek, Z. Hubicki, E. Rój, Intensyfikacja wykorzystania ekstraktu chmielowego do produkcji piwa, *Chemik*, **65** (2011) 160–163.
- [15] Zgłoszenie patentowe Nr P 382 347, 2007.
- [16] <http://pl.wikipedia.org/wiki/Tytoń>,
- [17] P. Machado, Feasibility of extracting solanesol from tobacco biomass as a byproduct following protein recovery, Faculty of the Graduate School of the University of Maryland, College Park, Master of Science, 2008.
- [18] A. Ruiz-Rodriguez, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M. do Rosário Bronze, C. Antunes, M. Nunes da Ponte, High-pressure phase behaviour of binary (CO₂ + nicotine) and ternary (CO₂ + nicotine + solanesol) mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, **282** (2009) 58–64.
- [19] <http://pl.wikipedia.org/wiki/glony>.
- [20] F. Gaspar, R. Santos, M.B. King, Disruption of glandular trichomes with compressed CO₂: alternative matrix pre-treatment for CO₂ extraction of essential oils, *J. Supercrit. Fluids*, **21** (2001) 11–22.
- [21] F. Gaspar, G.A. Leeke, B. Al-Duri, R. Santos, Modelling the disruption of essential oils glandular trichomes with compressed CO₂, *J. Supercrit. Fluids*, **25** (2003) 233–245.