

Nowe technologie i techniki produkcji dodatków funkcjonalnych do żywności



Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

**Centrum Bioimmobilizacji
i Innowacyjnych
Materiałów Opakowaniowych**

ul. Klemensa Janickiego 35

71-270 Szczecin



Ćwiczenie 2

Ekstrakcja

Ekstrakcja (z łaciny: extraho = wyciągam) jest to metoda wyodrębniania z mieszaniny ciał stałych lub cieczy jakiegoś składnika przy pomocy rozpuszczalnika tak dobranego, aby rozpuszczał przede wszystkim żądany związek. Chemicy stosują tę metodę do otrzymania związków naturalnych z materiału roślinnego (liści, kory itp.). Wszyscy korzystamy z tej metody np. przy parzeniu kawy.

Najprostszy układ ekstrakcyjny składa się z dwóch nie mieszących się cieczy "A" i "C" oraz ciała "B" rozpuszczającego się w obu cieczach. "A" nazywamy rafinatem (rozpuszczalnikiem pierwotnym), a "C" ekstrahentem (rozpuszczalnikiem wtórnym). Ciało rozpuszczone "B" zwane ekstraktem, może być cieczą lub ciałem stałym.

W ekstrakcji siłą napędową procesu jest różnica stężeń ekstrahowanego składnika w rozpuszczalniku pierwotnym i rozpuszczalniku wtórnym, zatem jest to proces dyfuzyjny. Zjawisko przebiega tak długo, aż układ osiągnie stan równowagi termodynamicznej.

Kluczowym zagadnieniem przy wykonywaniu ekstrakcji jest odpowiedni dobór ekstrahenta. Dobiera się takie rozpuszczalniki, które selektywnie absorbują jeden związek chemiczny i nie absorbują (lub w znikomym stopniu) pozostałych. Efektywność procesu ekstrakcji zależy najbardziej od temperatury oraz od intensywności mieszania surowca i ekstrahenta.

Współczynnik podziału

Zjawiska zachodzące podczas ekstrakcji podlegają tzw. prawu podziału Nernsta. Podczas procesu ekstrakcji ustala się stan równowagi. Jeśli stężenia substancji w warstwach A i B oznaczy się przez CA i CB, to w warunkach stałej temperatury i ciśnienia stosunek stężeń substancji dla danego układu jest wartością stałą i nazywany jest stałą podziału.

$$C_A/C_B = \text{constans} = K$$

Stałą podziału można posługiwać się jedynie w przypadkach, gdy substancja ekstrahowana występuje w tej samej postaci w obu fazach. W rzeczywistości, w wyniku oddziaływań substancji rozdzielanej z rozpuszczalnikiem, jej chemiczna postać jest różna. Wielkość uwzględniająca te różnice oraz wpływ zachodzących reakcji określa współczynnik podziału (D), który stanowi stosunek sumy stężeń wszystkich form substancji w fazie organicznej (ΣC_o) do sumy stężeń wszystkich jej form w fazie wodnej (ΣC_w). Można przyjąć, że w przybliżeniu współczynnik podziału jest równy stosunkowi rozpuszczalności danej substancji w obu rozpuszczalnikach.

$$D = \Sigma C_o / \Sigma C_w$$

Gdy ekstrahowana substancja nie podlega żadnym reakcjom w obu fazach, to współczynnik podziału D jest równy stałej podziału K.

W celu lepszej charakterystyki efektywności procesu ekstrakcji wprowadzono pojęcie procentu ekstrakcji (%E), który wyraża się wzorem:

$$\%E = 100 \cdot D / (D + V_w / V_o)$$

gdzie: **V_o** – objętość rozpuszczalnika organicznego,

V_w – objętość fazy wodnej,

D – współczynnik podziału.

Związki organiczne są zwykle lepiej rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych niż w wodzie, dlatego mogą one być ekstrahowane z roztworów wodnych. Jeśli do roztworu wodnego doda się elektrolitu, np. chlorku sodu, to rozpuszczalność substancji organicznej maleje, inaczej mówiąc, substancja ulega wysalaniu. Czynnikiem ten pomaga wyekstrahować związek organiczny.

Wybór rozpuszczalnika do ekstrakcji

Najczęściej do procesów ekstrakcji związków organicznych z fazy wodnej stosuje się następujące rozpuszczalniki organiczne: eter dietylowy lub eter diizopropylowy, benzen lub toluen, chloroform, chlorek metylenu, octan etylu i eter naftowy.

Cechy rozpuszczalnika w stosunku do fazy, z której prowadzi się ekstrakcję:

- niewielka wzajemna rozpuszczalność obu faz – ekstrahowanej i ekstrahującej,
- duża rozpuszczalność ekstrahowanej substancji, pożądana niewielka rozpuszczalność innych składników mieszaniny,
- duża wartość stałej podziału,
- duża różnica ciężarów właściwych obu faz,
- trwałość substancji w roztworze,
- łatwość rozwarstwiania się faz,
- duża czystość i trwałość,
- mała skłonność do tworzenia emulsji,
- mała lepkość,
- łatwość i bezpieczeństwo manipulacji,
- łatwość usunięcia z roztworu,
- niskie koszty.

W celu skutecznego rozdzielania mieszaniny substancji, które różnią się właściwościami chemicznymi jest pamiętanie o zasadzie, że "podobne rozpuszcza podobne". Oznacza to, że substancje, których cząsteczki są zbudowane z wiązań kowalencyjnych niespolaryzowanych lub spolaryzowanych tylko w niewielkim stopniu, rozpuszczają się dobrze w rozpuszczalnikach niepolarnych, tzn. o cząsteczkach zbudowanych z podobnych wiązań (heksan, heptan, benzyna, eter naftowy, węglowodory aromatyczne, eter dietylowy).

Rodzaje ekstrakcji

Ekstrakcję możemy podzielić ze względu:

- na sposób prowadzenia procesu : okresowa i ciągła
- na rodzaj układu ekstrakcyjnego: ciecz-ciecz; ciało stałe-ciecz

Ekstrakcja okresowa (nieciągła)

Ekstrakcja okresowa polega na rozdzieleniu substancji pomiędzy dwa nie mieszające się rozpuszczalniki, przez wytrząsanie obu warstw ciekłych, aż do osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy stężeniami rozdzielanej substancji w obu rozpuszczalnikach

- a) **jednostopniowa** - polega na jednorazowym zadaniu fazy ekstrahowanej rozpuszczalnikiem i oddzieleniu go od ekstrahowanej fazy,
- b) **wielostopniowa** - polega na kilkakrotnym powtórzeniu procesu jednostopniowego.

Ekstrakcję periodyczną przeprowadza się w grubościennych rozdzielaczach cylindrycznych albo kulistych o kształcie gruszki kulistychkulistych, o kształcie gruszki lub o kształcie podłużnym.

Ekstrakcja ciągła

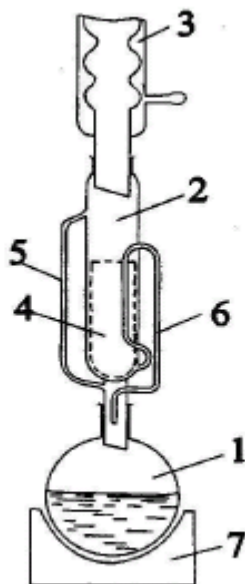
Technikę ekstrakcji ciągłej stosuje się w przypadku układów o małych współczynnikach ekstrakcji. Zastosowanie w tym przypadku ekstrakcji nieciągłej wymagałoby użycia dużych ilości rozpuszczalnika. Istotną wadą tego sposobu ekstrakcji jest bardzo duże zużycie ekstrahenta i odpowiednio małe średnie stężenie ekstraktu, stanowiącego mieszaninę cieczy ze stopniowo zmniejszającym się stężeniem substancji ekstrahowanej. Utrudnia to regenerację ekstrahenta i wydzielenie usuwanej z surówki ekstrakcyjnej substancji.

Ekstrakcja typu ciecz-ciecz

Warunkiem prawidłowego przebiegu ekstrakcji w układzie ciecz – ciecz jest występowanie dwóch faz, które po zakończeniu procesu można łatwo mechanicznie rozdzielić.

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz

Przeprowadza się kiedy trzeba wyekstrahować z ciała stałego jego składnik rozpuszczalny w jakimś rozpuszczalniku. Ten typ ekstrakcji nazywa się ługowaniem. Ekstrakcja typu ciało stałe-ciecz jest podstawowym procesem do wyodrębniania związków organicznych z surowców roślinnych. Polega ona na wybiórczym rozpuszczaniu substancji znajdującej się w stałej próbce. W takiej sytuacji przeniesienie substancji do roztworu zależy głównie od rozpuszczalności substancji w danym rozpuszczalniku. W większości przypadków ekstrakcja z ciał stałych jest operacją wymagającą znacznych ilości czasu, dlatego najbardziej korzystny jest ciągły sposób jej realizacji. Najczęściej stosowanym aparatem do ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest aparat Soxhleta.



Aparat Soxhleta składa się z trzech części, połączonych najczęściej za pomocą szlifów: kolby kulistej (1), ekstraktora (2), i chłodnicy zwrotnej (3). Ekstrahowane ciało stałe umieszcza się w gilzie (4) wykonanej z grubej bibuły, tkaniny bądź siatki z cienkiego drutu. W kolbie znajduje się lotny rozpuszczalnik, który wrze przy podgrzewaniu kolby za pomocą płaszczki grzejnej (7), a jego pary rurką (5) przechodzą do chłodnicy zwrotnej. Po skropleniu rozpuszczalnik gromadzi się w środkowej części aparatu (2), gdzie znajduje się gilza. Ciecz z wyekstrahowaną substancją samoczynnie, poprzez zamknięcie syfonowe (6), przelewa się do kolby, skąd rozpuszczalnik jest ponownie oddestylowywany. Dzięki zamkniętemu obiegowi i destylacji rozpuszczalnika próbkę można ekstrahować wielokrotnie świeżymi porcjami, przy stosunkowo niewielkiej ilości użytego medium ekstrahującego. Ekstrakcja w aparacie Soxhleta jest procesem dość powolnym, jednak nie wymaga ciągłego nadzoru. Zastosowanie automatycznych zestawów do prowadzenia ekstrakcji przyspiesza jej przebieg oraz umożliwia zmniejszenie zużycia rozpuszczalników.

Otrzymywanie ekstraktów roślinnych

W ostatnich latach obserwuje się rosnącą liczbę nowych produktów kosmetycznych, w których podstawowymi składnikami aktywnymi są substancje pochodzenia roślinnego. Poza samymi roślinami (ziołami, owocami, liśćmi, korzeniami) stosowanymi w stanie naturalnym, lub w formie rozdrobnionej, już od czasów prehistorycznych wytwarzano produkty kosmetyczne w formie wydzielanych z roślin ich składników. Charakter preparatów roślinnych jak również metody wydzielania pozwalają na próbę dokonania podziału na kilka grup, różniących się składem i przeznaczeniem. Do najstarszych należą niewątpliwie oleje roślinne stosowane zarówno do celów spożywczych jak i pielęgnacyjnych. Oleje otrzymuje się z roślin przez wyciskanie, ale również spotyka się oleje otrzymywane metodą ekstrakcji. Liczba stosowanych w kosmetyce olejów roślinnych rośnie bardzo szybko.

Druga grupa preparatów to olejki eteryczne i różnorodne ekstrakty, w tym barwniki. Warto tutaj wyjaśnić różnice między wyżej wymienionymi terminami:

- olejki eteryczne to mieszaniny lotnych substancji (zapachowych i biologicznie czynnych) otrzymywanych przez destylację surowca roślinnego z para wodną lub przez wyciskanie (np. skórki owoców cytrusowych). Takie produkty nie mogą zawierać żadnych innych składników niż te, które pochodzą z surowca. Podobne składniki można otrzymać metodą podwójnej ekstrakcji (rozpuszczalnikiem organicznym niepolarnym i po jego usunięciu z otrzymanego konkretnego rozpuszczalnikiem polarnym-najczęściej etanolem), która daje produkt zwany absolutem. Ten zazwyczaj zawiera resztki rozpuszczalników używanych w procesie, a często w celu poprawienia konsystencji dodany na końcu procesu rozpuszczalnik organiczny.

- ekstraktem najpowszechniej nazywa się produkt otrzymany poprzez wymywanie pożądaných składników z surowca roślinnego przy pomocy rozpuszczalnika, na ogół organicznego, a następnie usunięciu rozpuszczalnika. W niektórych przypadkach dla uzyskania odpowiedniej konsystencji pozostawia się część rozpuszczalnika. Konsystencja zależy od charakteru ekstrahowanych składników (i ilości pozostawionego rozpuszczalnika) może być płynna, półpłynna lub stała (ekstrakty suche).

- wyciągi natomiast to ekstrakty, w których pozostawiono cały lub większość rozpuszczalnika użytego do ekstrakcji. Najczęściej dotyczy to ekstraktów wodnych, alkoholowych lub alkoholowo-wodnych, ale także glicerynowych, glikolowych, olejowych.

Przebieg ćwiczenia

1. Cel: Celem ćwiczenia jest ekstrakcja barwników (karotenoidów) z papryki w aparacie Soxhleta oraz wyznaczenie zawartości w kawie składników lipidowych i rozpuszczalnych w wodzie.

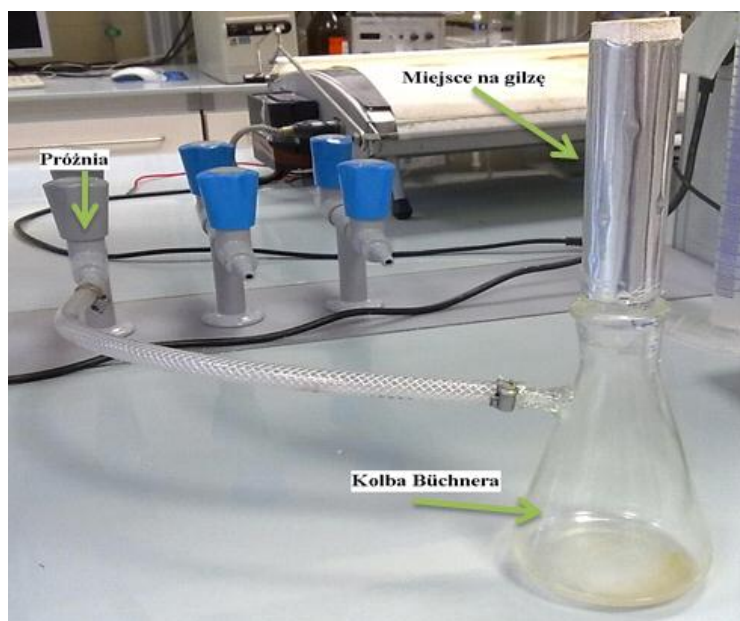
2. Materiały i odczynniki:

- chloroform,
- mielona papryka,
- heksan,
- aceton,
- kawa,

3. Wykonanie ćwiczenia:

Ćwiczenie 1. Ekstrakcja w aparacie Soxhleta

1. Zapoznać się z budową aparatu Soxhleta.
2. Zważyć gilzę, wynik wpisać do tabeli.
3. Wsypać do gilzy 20 g słodkiej papryki, ponownie zważyć a wynik umieścić w tabeli. Tak przygotowaną gilzę zatkać od góry watą i umieścić w aparacie Soxhleta (2).
4. Do kolby okrągłodennej (1) wlać 150 ml chloroformu i 50 ml acetonu. Umieścić kolbę w płaszczu grzejnym (7) stojącym na mieszadło magnetycznym (kolba nie może dotykać dna płaszcza).
6. Do płaszcza grzejnego z zanurzoną kolbą nalać do $\frac{3}{4}$ wysokości wody destylowanej.
7. Podłączyć dopływ wody do chłodnicy zwrotnej (3): jeden wężyk podłączyć do bieżącej wody (kran), drugi umieścić w zlewku. Ustawić średni stopień przepływu.
8. Włączyć mieszadło magnetyczne oraz grzanie – 80°C. Po osiągnięciu przez chloroform temperatury wrzenia (60-62°C) skraplająca się para będzie gromadzić się w środkowej części aparatu (2), gdzie znajduje się gilza. Ciecz z wyekstrahowaną substancją samoczynnie, poprzez zamknięcie syfonowe (6) przeleje się do kolby.
9. Ogrzewać kolbę okrągłodeną utrzymując w stanie łagodnego wrzenia jej zawartość. Proces prowadzić przez 1,5 h.
10. Przed zakończonym procesem ekstrakcji przygotować specjalnie przygotowaną kolbę do suszenia (Rys. 1); wężyk podłączyć do próżni.



Rys. 1 Schemat podłączenia suszenia próżniowego.

10. Po zakończonej ekstrakcji wyłączyć mieszadło magnetyczne i grzanie, wyjąć gilzę z Soxhleta i wstawić ją do suszenia próżniowego. Odkręcić zawór próżni i suszyć przez 10 min. Chloroform z kolby okrągłodennej należy zlać do specjalnie przygotowanego pojemnika.
11. Po pierwszym etapie suszenia, przyprawę z góry gilzy przesypać na folię aluminiową a dolną część wstawić ponownie do suszenia na 10 min. W razie konieczności zamieszać bagietką pozostałą część aby struktura papryki nie była zbita - przyspieszy to proces suszenia.

12. Po skończonym suszeniu wysypaną wcześniej paprykę wsypać z powrotem do gilzy i zważyć. Wynik wpisać do tabeli.

Opracowanie wyników:

Wyniki pomiarów zebrać w tabeli:

Masa gilzy [g]	Masa gilzy i papryki przed ekstrakcją [g]	Masa gilzy i papryki po ekstrakcji i suszeniu [g]

Na podstawie uzyskanych wyników obliczyć zawartość procentową barwnika według wzoru:

$$x = \frac{(c-a)100\%}{b-a}$$

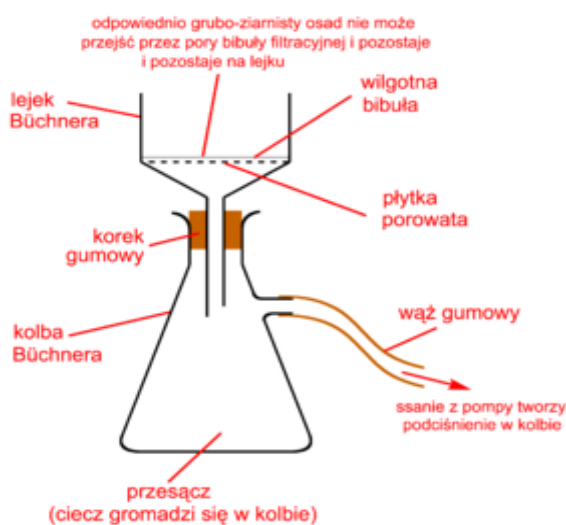
100% - x = % zawartość barwnika

gdzie: a – masa gilzy
 b – masa gilzy i papryki przed ekstrakcją
 c – masa gilzy i papryki po ekstrakcji

Wypisać wnioski z całego procesu ekstrakcji, zmianę zabarwienia po poszczególnych cyklach, odbarwienie papryki itp.

Ćwiczenie 2. Ekstrakcja z kawy składników lipidowych.

1. W kolbie o pojemności 250 ml odważyć ok 15 g kawy mielonej, masę wpisać do tabeli. Zalać 150 ml heksanu, zamknąć korkiem i energicznie wytrząsać przez 10 minut.
2. Zważyć sączonek celulozowy, wynik zapisać do tabeli.
3. Przygotować zestaw do sączenia próżniowego (Rys. 2) – lejek Büchnera umieścić w kolbie Büchnera (upewnić się, że korek zamyka szczelnie kolbę), wężyk podłączyć do próżni, na lejku ułożyć sączonek celulozowy i zmoczyć go wodą destylowaną. Odkręcić kurek z próżnią.



Rys 2. Schemat zestawu do sączenia próżniowego.

4. Uzyskaną po wytrząsaniu zawiesinę przesączyć na przygotowanym lejku próżniowym, dolewając ją małymi porcjami. Po przesączeniu zawiesiny, przepłukać kawę na lejku kolejną porcją heksanu w ilości 50 ml.

5. Zlać ekstrakt z kolby do odpowiedniego pojemnika. Po zlaniu ekstraktu, ponownie wstawić lejek z kawą do kolby i suszyć pod przeciągiem od pompy próżniowej przez 10 min od czasu od czasu mieszając zawartość lejka.

5. Po wysuszeniu zważyć kawę z sączkiem celulozowym i wpisać do tabeli. Określić ubytek masy, który oznacza zawartość substancji lipidowych.

Opracowanie wyników

Wyniki pomiarów zebrać w tabeli:

Masa sączka celulozowego [g]	Masa kawy przed ekstrakcją [g]	Masa kawy i sączka po ekstrakcji i suszeniu [g]

Z uzyskanych pomiarów obliczyć zawartość składników lipidowych w kawie. Wypisać wnioski uwzględniając m.in. strukturę i zabarwienie kawy po procesie ekstrakcji.

Ćwiczenie 3. Ekstrakcja z kawy składników rozpuszczalnych w wodzie.

1. Przygotować zlewkę o pojemności 500 ml, ustawić ją na wadze i wytarować. Do zlewki wsypać wyekstrahowaną od lipidów kawę z poprzedniego ćwiczenia; wynik ważenia wpisać do tabeli.

2. Zważyć sączek celulozowy, wynik zapisać do tabeli.

3. Zlewkę z kawą zalać 300 ml wrzącej wody destylowanej i gotować przez 15 minut na kuchence.

4. Następnie kolbę schłodzić pod bieżącą, zimną wodą i przefiltrować zawiesinę na lejku próżniowym Büchnera korzystając z wcześniejszego zestawu do sączenia.

5. Zlać ekstrakt z kolby do zlewu. Po zlaniu ekstraktu, ponownie wstawić lejek z kawą do kolby i suszyć pod przeciągiem od pompy próżniowej aż do całkowitego wysuszenia kawy. Od czasu od czasu zamieszać zawartość lejka.

6. Po wysuszeniu zważyć kawę z sączkiem celulozowym i wpisać do tabeli. Określić ubytek masy, który oznacza zawartość substancji rozpuszczalnych w wodzie.

Opracowanie wyników

Wyniki pomiarów zebrać w tabeli:

Masa sączka celulozowego [g]	Masa kawy przed ekstrakcją [g]	Masa kawy i sączka po ekstrakcji i suszeniu [g]

Z uzyskanych pomiarów obliczyć zawartość składników rozpuszczalnych w wodzie znajdujących się w kawie. Wypisać wnioski uwzględniając m.in. strukturę i zabarwienie kawy po procesie ekstrakcji. Porównać, które składniki przeważają.

