

EMILIA JANISZEWSKA, DOROTA WITROWA-RAJCHERT

## **EKSTRAKCJA NADKRYTYCZNA W PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM**

### Streszczenie

W pracy scharakteryzowano proces ekstrakcji nadkrytycznej: jego podstawy teoretyczne oraz sposób prowadzenia. Przedstawiono wady i zalety procesu świadczące o możliwościach jego zastosowania w przemyśle spożywczym. Dokonano również przeglądu zastosowań ekstrakcji nadkrytycznej. Omówiono stosowane na skalę przemysłową procesy dekofeinacji kawy, ekstrakcji chmielu i dealkoholizacji, w których wykorzystuje się omawianą metodę rozdziału. Przedstawiono także aplikacje ekstrakcji nadkrytycznej, wokół której skupiają się badania naukowe. Za szczególnie atrakcyjne zastosowanie tej techniki należy uznać izolację wysoko wartościowych składników, występujących w małej koncentracji w produktach spożywczych.

**Słowa kluczowe:** punkt krytyczny, CO<sub>2</sub>, dekofeinacja, izolacja, frakcjonowanie

### **Wprowadzenie**

Po raz pierwszy rozpoznano stan nadkrytyczny w 1822 r. Odkrycia tego dokonał C. Cagniard de la Tour. Zauważył on, że powyżej pewnej temperatury niektóre substancje nie podlegają procesowi parowania oraz kondensacji, ale występują pod postacią płynu o specyficznych właściwościach. Jednak stan nadkrytyczny został zbadany dopiero w latach 70. XIX w. przez Andrewsa, który jako pierwszy nazwał temperaturę, powyżej której substancje uzyskiwały właściwości płynu nadkrytycznego, „punktem krytycznym”. W 1879 r. Hannay i Hogarth udowodnili, że płyny w stanie nadkrytycznym mają zdolności rozpuszczające [16, 27].

Jednak dopiero około sto lat później płyny nadkrytyczne znalazły zastosowanie w przemyśle. W latach 20. XX w. przeprowadzono badania dotyczące zastosowania płynów nadkrytycznych w przemyśle paliwowym. Również w tym czasie zainteresowano się rozdziałem mieszanin z wykorzystaniem płynów nadkrytycznych, prowadzonych w kolumnach wypełnionych [26]. W latach 60. XX w. Zosel rozwinął uzyskiwanie ekstraktu z naturalnych substratów z użyciem nadkrytycznego CO<sub>2</sub>. W przemyśle spożywczym w latach 70. XX w. ekstrakcja nadkrytyczna znalazła

zastosowanie do dekofeinacji kawy. Równocześnie prowadzono także prace nad dekofeinacją herbaty oraz ekstrakcją olejków chmielowych.

W latach 80. XX w. w Europie, USA i Australii nastąpił rozwój technik stosujących ekstrakcję nadkrytyczną na skalę przemysłową. Także w tym czasie zbudowana została pierwsza jednostka do całkowitego frakcjonowania, a pierwsze przyprawy otrzymane tą metodą znalazły się na rynku.

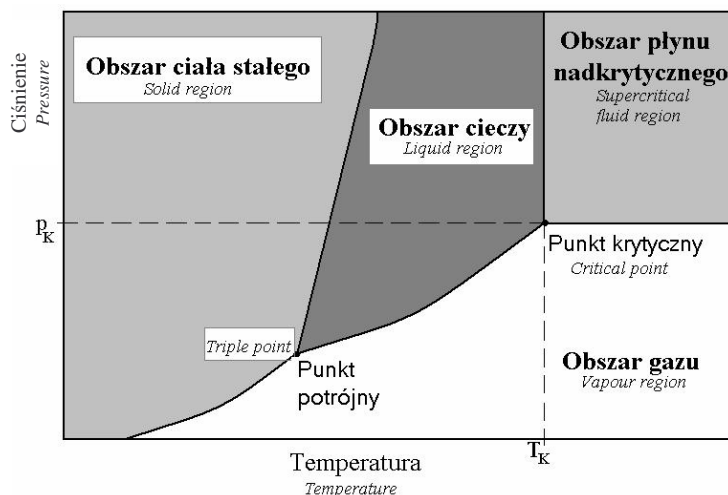
W latach 80. i 90. XX w. można było zauważyć znaczny wzrost zainteresowania tą metodą, chociażby na podstawie wzrostu liczby publikacji oraz patentów dotyczących ekstrakcji nadkrytycznej [27].

Obecnie ekstrakcja nadkrytyczna znajduje coraz szersze zastosowanie w licznych przemysłach (m.in. spożywczym, farmaceutycznym, kosmetycznym, paliwowym).

### Płyn nadkrytyczny

Czysty rozpuszczalnik znajduje się w stanie nadkrytycznym, gdy jego temperatura i ciśnienie są wyższe niż krytyczne wartości temperatury i ciśnienia ( $T_k$ ,  $p_k$ ). Przy krytycznych wartościach  $T_k$  i  $p_k$  nie następuje nagła zmiana właściwości rozpuszczalnika. Zmiany te następują stopniowo wraz ze zbliżaniem się do punktu krytycznego [2, 10, 13, 16, 17, 18, 20, 26, 27].

Wykres równowagi fazowej czystej substancji w układzie ciśnienie-temperatura przedstawiono na rys. 1. Zaznaczono na nim obszary poszczególnych faz. Linie wyznaczają współlistnienie dwóch faz ze sobą. Linia ciec-z-gaz przebiega od punktu potrójnego do punktu krytycznego, w którym ciecz i para mają takie same właściwości.



Rys. 1. Wykres fazowy czystej substancji [2, 20, 26].

Fig. 1. Phase diagram of a pure substance [2, 20, 26].

Nadkrytyczne płyny charakteryzują się lepkością zbliżoną do gazów, gęstością do cieczy oraz wysoką dyfuzyjnością. Mają zmienną siłę rozpuszczalności.

Rozpuszczalność składników w płynie jest związana z jego ciśnieniem i temperaturą [2, 10, 12, 18, 26].

Ekstrakcja nadkrytyczna jest uwarunkowana gęstością cieczy, którą można kierować poprzez zmianę temperatury i ciśnienia. Zdolność rozpuszczania płynu w ekstrakcji nadkrytycznej rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Dlatego też, zdolność rozpuszczania w stanie nadkrytycznym może być łatwo kontrolowana.

Zachowanie cieczy w stanie nadkrytycznym można porównać do zachowania bardzo ruchliwego płynu. W następstwie przejścia w stan nadkrytyczny tempo ekstrakcji wzrasta oraz skraca się etap oddzielania, w porównaniu z tradycyjnymi metodami. Także warunki ekstrakcji mogą być kontrolowane, w efekcie można pozyskiwać różne składniki z tego samego substratu.

W ekstrakcji nadkrytycznej stosuje się rozpuszczalniki o dużym zakresie temperatur krytycznych, masie cząsteczkowej i polarności. Parametry krytyczne wybranych rozpuszczalników przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Parametry krytyczne wybranych rozpuszczalników.  
Critical parameters of some selected solvents.

Rozpuszczalnik Solvent	Temperatura krytyczna Critical temperature [K]	Ciśnienie krytyczne Critical pressure [MPa]	Gęstość krytyczna Critical density [g/cm <sup>3</sup> ]
Aceton / Acetone	508,1	4,70	0,278
Amoniak / Ammonia	405,6	11,30	0,235
Benzen / Benzene	562,1	4,89	0,302
Chlorotrifluorometan Chlorotrifluoromethane	302,0	3,92	0,579
Dwutlenek węgla / Carbon dioxide	304,2	7,38	0,468
Eter etylowy / Diethyl ether	467,6	3,64	0,265
Etylen / Ethylene	282,4	5,03	0,218
Metanol / Methanol	512,6	8,09	0,272
Propylen / Propylene	365,0	4,62	0,233
Toluen / Toluene	591,7	4,11	0,292
Woda / Water	647,3	22,00	0,322

Źródło: / Source: [13]

Na ogół płyny nadkrytyczne są rozpuszczalnikami niepolarnymi, przez co lepiej rozpuszczają substancje niepolarne. W większości w płynie nadkrytycznym nie rozpuszczają się substancje zjonizowane, tj. ze zdysocjowanymi grupami kwasowymi i zasadowymi oraz sole mineralne. W takich przypadkach można zastosować jedną z metod prezentowanych przez Luque de Castro i Énez-Carmona [17], a mianowicie:

zmienić rozpuszczalnik nadkrytyczny na bardziej polarny, np. wodę, zastosować dodatek substancji modyfikującej, charakteryzującej się pośrednią lotnością między lotnością rozpuszczalnika i substancji ekstrahowanej (np. dodatek etanolu do CO<sub>2</sub>) lub zmienić parametry prowadzenia procesu.

Najczęściej stosowanym płynem nadkrytycznym jest dwutlenek węgla. Jest on głównym rozpuszczalnikiem stosowanym w przemyśle spożywczym. Tak szerokie zastosowanie zawdzięcza swoim właściwościom. Do najważniejszych zalicza się: małą lepkość, wysoką dyfuzyjność, co umożliwia dogłębną penetrację substratu w celu uzyskania z surowca wszystkich pożądaných składników, stosunkowo niskie parametry krytyczne (304,2 K, 7,38 MPa), brak korozyjności, niepalność, nietoksyczność. Ponadto charakteryzuje się dużą lotnością, co ułatwia jego usuwanie z produktu po procesie ekstrakcji, jest nieszkodliwy z fizjologicznego punktu widzenia oraz jest niedrogi, ponieważ jest składnikiem powietrza [2, 7, 17, 19, 20, 26, 27].

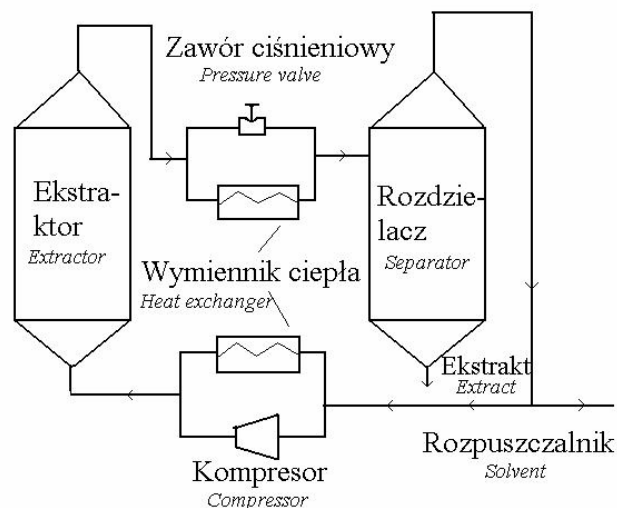
W stosunku do ostatniej wymienionej właściwości zgłaszano jednak zastrzeżenia. Obawiano się, iż zastosowanie CO<sub>2</sub> do ekstrakcji nadkrytycznej spowoduje wzrost emisji gazu do atmosfery. Problem ten nie wystąpi wówczas, gdy dwutlenek węgla do procesu ekstrakcji nadkrytycznej będzie pochodził z nadwyżek produkcyjnych pochodzących z innych przemysłów [5].

### **Proces ekstrakcji nadkrytycznej**

Aparatura do procesu ekstrakcji składa się najczęściej z: pompy sprężającej rozpuszczalnik lub kompresora, systemu pomiarowego ciśnienia i temperatury, ekstraktora ciśnieniowego i rozdzielacza (rys. 2).

Surowiec jest dostarczany do ekstraktora ciśnieniowego. Rozpuszczalnik doprowadza się poprzez ogrzanie i zmianę ciśnienia do właściwości krytycznych. Nadkrytyczny rozpuszczalnik wprowadza się do ekstraktora, gdzie styka się on z surowcem i następuje wydobycie składnika ekstrahowanego. Następnie mieszanina roztworu i rozpuszczalnika opuszcza ekstraktor. Jest rozdzielana w rozdzielaczu, w którym rozpuszczalnik przechodzi w stan gazowy. Proces rozdziału może być przeprowadzony poprzez zmianę temperatury mieszaniny lub zmianę jej ciśnienia.

Najczęściej stosuje się jednoczesną zmianę obu parametrów. W przypadku regulacji temperatury mieszanina przechodzi przez wymiennik ciepła, gdzie jest chłodzona do temperatury, w której dany składnik jest najslabiej rozpuszczalny. W ten sposób dochodzi do wytrącenia składnika i wydzielenia go do rozdzielacza. W drugim przypadku doprowadza się do wytrącenia składnika wskutek redukcji ciśnienia. W obu przypadkach rozpuszczalnik jest regenerowany i po ponownym doprowadzeniu do krytycznych warunków wraca do ekstraktora, a substancja oddzielona jest usuwana z rozdzielacza. Jeżeli prowadzi się ekstrakcję kilku składników z substratu, to rozdział przeprowadza się stopniowo. Dzięki temu uzyskuje się możliwość selektywnego wydzielenia kilku składników ekstraktu [10].



Rys. 2. Schemat aparatury ciśnieniowej do ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych; wydzielenie składnika przez zmianę ciśnienia i temperatury [10].

Fig. 2. Schema of the supercritical fluid extraction pressure apparatus; a component is extracted by changing the pressure and temperature [10].

### Zalety i wady ekstrakcji nadkrytycznej

Zalety tej metody to:

- możliwość regulowania rozpuszczalności poszczególnych składników w zależności od temperatury i ciśnienia procesu;
- prowadzenie procesu w niskiej temperaturze;
- stosowanie nietoksycznych rozpuszczalników;
- całkowite wydzielenie rozpuszczalnika z ekstraktu;
- frakcjonowanie wyekstrahowanych substancji w trakcie ich wydzielania;
- proces ekstrakcji przebiega bez dostępu powietrza, co chroni substancje przed utlenianiem;
- duża selektywność procesu, co jest wynikiem bardzo dobrej penetracji rozpuszczalnika w głąb struktury surowca;
- możliwość recyrkulacji rozpuszczalnika, co obniża koszty;
- zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznym dwutlenkiem węgla pozwala na wyeliminowanie ekstrakcji przy użyciu dichlorometanu lub chlorku metylenu.

Do wad można zaliczyć:

- konieczność stosowania drogiej wysokociśnieniowej aparatury, co znacznie ogranicza jej rozpowszechnienie;
- ponoszenie znacznych nakładów energii na sprężanie rozpuszczalnika.

### Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej

W przemyśle spożywczym ekstrakcja nadkrytyczna stosowana jest do ekstrakcji chmielu [10, 13, 16], dekofeinacji kawy [4, 19, 23] oraz redukcji zawartości alkoholu [9].

Badania nad zastosowaniem ekstrakcji nadkrytycznej prowadzone są również w innych procesach:

- ekstrakcji naturalnych barwników ( $\beta$ -karoten, astaksantan) [3, 6, 14, 24],
- usuwaniu tłuszczu zwierzęcego (z mleka, z żółtka) [1],
- deodoryzacji tłuszczu i oleju, rozdziale fosfatydów (lecytyna) [15],
- ekstrakcji esencji olejowych (mięta, czosnek, oregano) [7],
- ekstrakcji aromatów i smaków (owoce tropikalne i cytrusowe) [22],
- ekstrakcji estrów kwasów tłuszczowych [8],
- ekstrakcji aromatów i substancji smakowych do drinków [25].

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem ekstrakcji nadkrytycznej w przetwórstwie żywności, o czym świadczą między innymi opatentowane rozwiązania technologiczne (tab. 2).

Ekstrakcja nadkrytyczna jest stosowana do usuwania najbardziej lotnych związków z substratów. Proces ten nosi nazwę deodoryzacji. Proces ten prowadzony jest przy bardzo niskiej temperaturze i ciśnieniu krytycznym rozpuszczalnika. W takich warunkach rozpuszczaniu ulegają tylko substancje najbardziej lotne, o małej masie cząsteczkowej. Związki te zazwyczaj składają się na aromat produktu [10, 22]. Przykładem może być odzysk aromatu cytryny [22]. Badania czterech różnych odmian cytryny, w temp. 313 i 333 K oraz wybranych ciśnieniach ekstrakcji (13,79; 27,58 i 41,37 kPa) dowiodły, że proces ekstrakcji nadkrytycznej przebiegał znacznie szybciej niż hydroliza (ekstrakcja ok. 20 min, hydroliza ok. 40 min). Także w przypadku dwóch odmian wyekstrahowano składniki aromatu, których nie odzyskiwano w procesie hydrolizy.

Ekstrakcja nadkrytyczna, szczególnie dotycząca odzyskiwania olejków eterycznych, jest atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych metod oddzielenia, takich jak destylacja lub ekstrakcja zwykłym rozpuszczalnikiem [15]. Przykładem może być ekstrakcja związków zapachowych z przypraw. Wydajność ekstrakcji olejków smakowo-zapachowych z przypraw jest zależna od warunków procesu, np. w przypadku imbiru wynosi 4,5%, a pieprzu 12% [10]. Louli i wsp. [15] prowadzili badania ekstrakcji nadkrytycznej olejków zapachowych z nasion pietruszki. Stwierdzili, że wyższe ciśnienie procesu (10 i 15 MPa) spowodowało zwiększenie szybkości ekstrakcji. Natomiast podwyższenie temp. z 308 do 318 K i wielkości cząstek nasion pietruszki z 293 do 495  $\mu\text{m}$  było przyczyną obniżenia szybkości procesu, spowodowanego w pierwszym przypadku zmniejszeniem rozpuszczalności, a w drugim – wzrostem oporu dyfuzji.

Przykłady zastosowania ekstrakcji nadkrytycznej w przemyśle spożywczym.  
Some examples of supercritical fluid extraction applications in the food industry.

Proces Process	Surowce Raw materials	Patenty Patents
Dekofeinacja Decoffeination	Kawa, herbata Coffee, tea	Niemcy, USA Germany, USA
Deodoryzacja Deodorization	Olej roślinny, tłuszcz zwierzęcy, olej drożdży browarniczych Plant oil, animal fat, brewery yeast oil	Niemcy, USA, Austria Germany, USA, Austria
Fracjonowanie Fractionation	Olej z wątroby dorszów, mieszaniny glicerydów Cod's liver oil, mixture of glycerides	Holandia Holland
Oczyszczanie olejów Oil purification	Usuwanie kwasów tłuszczowych Removal of fatty acids	Niemcy, USA Germany, USA
Odzyskiwanie aromatu Aroma recovery	Przyprawy, chmiel, tytoń, kawa Spices, hop, tobacco, coffee	USA, Kanada, Niemcy, Francja, Wielka Brytania USA, Canada, Germany, France, GB
Odzyskiwanie olejów Oil recovery	Soja, rzepak, kakao, cytryna, słonecznik Soya, rape, cocoa, lemon, sunflower	Niemcy, Austria Germany, Austria
Odzyskiwanie barwników Recovering dye stuffs	Warzywa Vegetables	Niemcy Germany
Usuwanie białek, cukrów Removing proteins and sugars	Substancje organiczne Organic substances	Patent WO 95/01221, 1994.
Usuwanie nikotyny Nicotine removal	Tytoń Tobacco	Niemcy, USA Germany, USA

Źródło: / Source: [10, 11]

Proces ekstrakcji prowadzony w warunkach nadkrytycznych umożliwia także frakcjonowanie rozpuszczalnych substancji przez wprowadzanie powolnych zmian w parametrach procesu. Efektem tego jest zmiana rozpuszczalności poszczególnych składników, co umożliwia ich stopniowe wytrącanie [8, 12, 27].

Najnowsze kierunki badań wykazują, że dobre wyniki frakcjonowania otrzymuje się przy połączeniu ekstrakcji z kolumną rektyfikacyjną. Dowodem na to mogą być badania prowadzone przez Flecka i wsp. [8]. Właściwy dobór temperatur w kolumnie umożliwia zatrzymanie w ekstraktorze tylko jednego składnika, dzięki czemu składniki bardziej lotne mogą uchożyć do rozdzielacza. W ten sposób możliwe jest bardzo precyzyjne rozdzielanie i zagęszczanie poszczególnych składników. Metoda ta znalazła zastosowanie przy rozdziale składników olejów, szczególnie rybich. Frakcjonowanie rybiego oleju jest trudne, ponieważ jego różne składniki mają podobną budowę chemiczną i właściwości fizyczne. Frakcjonowanie estrów kwasów tłuszczowych jest jednak możliwe dzięki różnicy w długości łańcucha lub stopniu

nasycenia. Trudnością jednak jest wrażliwość termiczna estrów. Dlatego wskazane jest zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej do tego typu składników [8].

Prowadzono także badania nad frakcjonowaniem różnych aktywnych składników przeciwutleniających z liści rozmarynu, poprzez zmianę gęstości rozpuszczalnika. Składniki te ekstrahowano w dwóch etapach, w każdym otrzymując frakcje zawierające inne związki przeciwutleniające. Pierwszy etap prowadzono w temp. 313 K i ciśnieniu 10 MPa, drugi w 333 K i 40 MPa [12].

Całkowita ekstrakcja składników jest prowadzona głównie przy wysokich ciśnieniach, z powodu największej rozpuszczalności większości składników w takich warunkach. Jednocześnie ważne jest utrzymanie możliwie niskiej temperatury ekstrakcji w celu ochrony wrażliwych substancji organicznych przed zniszczeniem. Jednakże, często ze względu na koszty, obniża się ciśnienie, poprawiając w ten sposób jakość uzyskanego ekstraktu [10, 19, 23, 25]. Przykładem takiego postępowania jest ekstrakcja oliwy z oliwek [10].

Z powodu zmiennej wybiórczości wykorzystania nietoksycznego rozpuszczalnika i umiejętności produkcji aromatycznych wyciągów o zwiększonej jakości w krótszym czasie, ekstrakcja nadkrytyczna ma wyraźną przewagę nad innymi metodami frakcjonowania napojów alkoholowych [9, 25]. W przypadku izolacji aromatu brandy [25] badania przeprowadzono przy ciśnieniu od 7 do 30 MPa, otrzymując ekstrakt o wyższej zawartości związków aromatycznych przy wyższym ciśnieniu.

Ekstrakcja nadkrytyczna znalazła jednak największe zastosowanie przy dekofeinacji – usuwaniu kofeiny z ziaren kawowych oraz do produkcji ekstraktów chmielowych. Instalacje do tych procesów są stosowane na skale przemysłową.

W suchych ziarnach kawy ekstrakcja przebiega bardzo wolno. W związku z tym proces ekstrakcji kawy w warunkach nadkrytycznych jest poprzedzony wstępnym nawilżeniem ziaren wodą w celu zwiększenia selektywności działania rozpuszczalnika wobec kofeiny. Woda jest tutaj czynnikiem destabilizującym wewnętrzną strukturę kawy, tworzoną przez kwas chlorogenowy. W charakterze rozpuszczalnika nadkrytycznego jest stosowany CO<sub>2</sub>. Nawilżone ziarno wprowadzane jest do ekstraktora ciśnieniowego [16]. Następnie tak przygotowana kawa poddawana jest działaniu rozpuszczalnika. W kolejnym etapie rozpuszczalnik wraz z rozpuszczoną kofeiną jest przenoszony do płuczki wodnej. Wymaga to dekompresji CO<sub>2</sub>, co podwyższa koszty procesu. Kofeina zostaje rozpuszczona w wodzie, a następnie izolowana na drodze destylacji. W omawianym procesie zawartość kofeiny jest zredukowana z 0,7-3% do 0,02%. Odbywa się to bez rozpuszczania substancji lotnych, a więc bez zmiany aromatu [10, 16].

Kofeina może być także uzyskiwana w procesie ekstrakcji nadkrytycznej z nasion guarany. Podobnie jak w przypadku ziaren kawy, ziarna guarany powinny być namoczone przed procesem, co przyspiesza ekstrakcję. Proces ekstrakcji nadkrytycznej przeprowadzili jako pierwsi Mehr i wsp. [19] w temperaturze 307, 318 i 328 K oraz w zakresie ciśnień od 13,8 MPa do 27,58 MPa. Stwierdzili oni, że ekstrakcja w wyższym



ciśnieniu zwiększa wydobyte kofeiny z ziaren. Natomiast Saldaña i wsp. [23] przeprowadzili badania przy wyższych parametrach: 313 i 343 K oraz 10, 20 i 40 MPa. Otrzymali oni 98-procentowe wyekstrahowanie kofeiny z ziaren przy ciśnieniu 40 MPa i w temperaturze 343 K.

Drugim ważnym zastosowaniem ekstrakcji nadkrytycznej z CO<sub>2</sub> jest ekstrakcja żywic chmielowych. Ekstrakty uzyskane tą metodą są wykorzystywane w browarnictwie do produkcji piwa o podwyższonej zawartości goryczki. Surowiec jest mielony i granulowany, a następnie wprowadzany do ekstraktora. Proces ekstrakcji prowadzi się w klasycznym układzie aparaturowym ekstraktor/rozdzielacz. Wytrącanie żywic zachodzi w wyniku jednostopniowej redukcji ciśnienia. Uzyskane żywice charakteryzują się dużą czystością. Wydajność procesu ekstrakcji sięga 99% [10, 16].

W wyniku ekstrakcji nadkrytycznej z chmielu otrzymuje się ekstrakt zawierający gorzkie kwasy, część tłuszczów i olejki eteryczne, a nie ekstrahują się polarne pestycydy. Zawartość ww. związków w ekstrakcie wynosi ok. 90%, w tym olejki eteryczne stanowią 10% całości ekstraktu [27]. Otrzymane tym sposobem ekstrakty nie zmieniają swoich właściwości przez wiele lat, co pozwala na długi okres przechowywania. Warto podkreślić, że zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznym dwutlenkiem węgla umożliwiło wyeliminowanie ekstrakcji olejków chmielowych przy użyciu dichlorometanu lub chlorku metylenu [16].

Instalację do produkcji ekstraktów chmielowych, o różnych zawartościach alfa-kwasów, w warunkach nadkrytycznych posiada Instytut Nawozów Sztucznych w Puławach. Instalacja pracuje w warunkach: 313–353 K i 30 MPa, wydajność instalacji wynosi 10 t/dobę.

Badania nad zastosowaniem procesu ekstrakcji nadkrytycznej są nadal kontynuowane. Jako kolejne zastosowanie wymienia się usuwanie alkoholu z wina i piwa w celu uzyskania napojów bezalkoholowych o dobrej jakości. Wielu naukowców badało proces oddzielenia etanolu z roztworów wodnych, używając CO<sub>2</sub> jako rozpuszczalnika. W pierwszym etapie może być usuwany aromat z wina za pomocą nadkrytycznego CO<sub>2</sub>, a etanol jest oddzielany w późniejszej kolumnie destylacyjnej. Poprzez mieszanie wydobytych składników aromatu z destylatem otrzymuje się bezalkoholowe wino. Inna metoda polega na oddzieleniu etanolu i aromatu w pierwszym etapie poprzez destylację. Natomiast po destylacji etanol poddawany jest ekstrakcji nadkrytycznym CO<sub>2</sub> w celu odzyskania aromatu. Aby uzyskać wysokiej jakości produkt końcowy, wyekstrahowane substancje aromatyczne muszą być dodane do bezalkoholowego już produktu [10, 21].

Wadą tych procesów jest to, że w obydwu przypadkach stosowana jest destylacja – proces przebiegający w podwyższonej temperaturze, co wiąże się z utratą lub zmianą substancji termolabilnych. Do tej pory zostało wykrytych ok. 280 substancji termolabilnych. Ideą badań prowadzonych przez Gamse i wsp. [9] było zaprojektowanie procesu obniżającego zawartość alkoholu w winie, przebiegającego bez udziału destylacji, dzięki któremu można by otrzymać zadowalające wyniki.

Procesem takim okazała się ekstrakcja nadkrytyczna prowadzona w kolumnie o wysokości 2 m, wypełnionej pierścieniami Palla, przy parametrach procesu: 16 MPa, 298 K. Ekstrakcja w tych warunkach wyniosła 74,6%, co obniżyło koncentrację alkoholu z 11,3 do około 3%.

### Podsumowanie

Obecnie prowadzone są liczne badania nad zastosowaniem ekstrakcji nadkrytycznej w wielu gałęziach przemysłu. Za celowe zastosowania ekstrakcji nadkrytycznej trzeba uznać wydzielanie aromatów, barwników, rozdział kwasów tłuszczowych. Rozdział składników żywności za pomocą nadkrytycznego CO<sub>2</sub> poprawia ich czystość, a tym samym jakość otrzymanego produktu.

Jednakże oceniając proces ekstrakcji nadkrytycznej należy także stwierdzić, że jest to technologia droga, co ogranicza możliwość jej stosowania. Wynika to przede wszystkim z konieczności instalowania wysokociśnieniowej aparatury i ponoszenia znacznych nakładów energii na sprzężanie rozpuszczalnika.

### Literatura

- [1] Boselli E., Caboni M. F., Lercker G.: Extraction and purification of free cholesterol from some egg-containing food by on-line supercritical fluid extraction – solid-phase extraction. *Euro Food Res Technol.*, 2001, **212**, 244–246.
- [2] Brunner G.: Supercritical fluids: technology and application to food processing. *J. Food Engin*, 2005, **67**, 21–33.
- [3] Cadoni E., De Giorgi M. Rita, Medda E., Poma G.: Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene and β-carotene from ripe tomatoes. *Dyes and Pigments*, 2000, **44**, 27-32.
- [4] Chang Chiehming J., Chiu Kou-Lung, Chen Ying-Ling, Chang Ching-Yuan: Separation of catechins from green tea using carbon dioxide extraction. *Food Chem.*, 2000, **68**, 109-113.
- [5] Chin K., Crabb Ch., Ondrey G., Kamiya T.: Supercritical fluid stay solvent. *Chem. Engin*, 1998, **10**, 32-41.
- [6] Döker O., Salgын U., Sanal I., Mehmetoğlu Ü., Çalýmly A.: Modelling of extraction of β-carotene from apricot bagasse using supercritical CO<sub>2</sub> in packed bed extractor. *J. Supercritical Fluids*, 2004, **28**, 11–19.
- [7] Díaz-Maroto M. C., Soledad Perez-Coello M., Dolores Cabezudo M.: Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices Comparison with simultaneous distillation–extraction. *J. Chromatography A*, 2002, **947**, 23–29.
- [8] Fleck U., Tiegs C., Brunner G.: Fractionation of fatty acid ethyl esters by supercritical CO<sub>2</sub>: high separation efficiency using an automated countercurrent column. *J. Supercritical Fluids*, 1998, **14**, 67–74.
- [9] Gamse T., Rogler I., Marr R.: Supercritical CO<sub>2</sub> extraction for utilisation of excess wine of poor quality. *J. Supercritical Fluids*, 1999, **14**, 123–128.
- [10] Grajek W., Łukaszynski D.: Ekstrakcja składników żywności dwutlenkiem węgla w warunkach nadkrytycznych. *Przem. Spoż.*, 1993, **11**, 307–310.
- [11] Jung J., Perrut M.: Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J. Supercritical Fluids*, 2001, **20**, 179–219.

- [12] Lang Qingyong, Wai Chien M.: Supercritical fluid extraction in herbal and natural product studies – a practical review. *Talanta*, 2001, **53**, 771–782.
- [13] Leman J., Leman H.: Ekstrakcja rozpuszczalnikami nadkrytycznymi – nowa metoda rozdziału składników żywności. *Przem. Spoż.*, 1990, **10**, 241–243.
- [14] Lim Gio-Bin, Lee Sang-Yun, Lee Eun-Kyu, Haam Seung-Joo, Kim Woo-Sik: Separation of astaxanthin from red yeast *Phaffia rhodozyma* by supercritical carbon dioxide extraction. *Biochem. Engin. J.*, 2002, **11**, 181–187.
- [15] Louli V., Folas G., Voutsas E., Magoulas K.: Extraction of parsley seed oil by supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Supercritical Fluids*, 2004, **30**, 163–174.
- [16] Łukaszyński D.: Zastosowanie technologii nadkrytycznych do ekstrakcji i analizy produktów spożywczych oraz substancji aktywnych biologicznie. *Post. Nauk Roln.*, 1995, **6**, 91–97.
- [17] Luque de Castro M.D., Eñez-Carmona M.M.J.: Where is supercritical fluid extraction going? *Trends Anal. Chem.*, 2000, **19** (4), 223–228.
- [18] Marr R., Gamse T.: Use of supercritical fluids for different processes including new developments—a review. *Chem. Engng Proc.*, 2000, **39**, 19–28.
- [19] Mehr C. B., Biswal R. N., Collins J. L., Cochran H. D.: Supercritical carbon dioxide extraction of caffeine from guaraná. *J. Supercritical Fluids*, 1996, **9**, 185–191.
- [20] Palmer M. V., Ting S. S. T.: Applications for supercritical fluid technology in food processing. *Food Chem.*, 1995, **52**, 345–352.
- [21] Prospekt Schoeller – Bleckmann.
- [22] Rozzi N. L., Phippen W., Simon J. E., Singh R. K.: Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil Components from Lemon-Scented Botanicals. *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 2002, **35**, 319–324.
- [23] Saldaña M. D. A., Zeltz C., Mohamed R. S., Brunner G.: Decaffeination of guaraná seeds in a microextraction column using water-saturated CO<sub>2</sub>. *J. Supercritical Fluids*, 2002, **22**, 119–127.
- [24] Şanal İ.S., Güvenç A., Salgin U., Mehmetoğlu Ü., Çalimli A.: Recycling of apricot pomace by supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *J. Supercritical Fluids*, 2004 **32**, 221–230.
- [25] Señoráns F. J., Ruiz-Rodríguez A., Ibáñez E., Tabera J., Reglero G.: Isolation of brandy aroma by counter-current supercritical fluid extraction. *J. Supercritical Fluids*, 2003, **26**, 129–135.
- [26] Sihvonen M., Järvenpää E., Hietaniemi V. and Huopalahti R.: Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends Food Sci. Technol.* 1999, **10**, 217–222.
- [27] Valcárcel M., Tena M.T.: Applications of supercritical fluid extraction in food analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **358**, 561–573.

## SUPERCritical FLUID EXTRACTION IN FOOD INDUSTRY

### S u m m a r y

In this paper, the process of supercritical fluid extraction was characterized: its theoretical basis and the method of performing it. Those flaws and advantages of the process were presented which confirmed the possibility of applying this process in the food industry. Furthermore, the range of supercritical fluid extraction applications was reviewed. Also, there were discussed three processes used on an industrial scale, and involving the method of separation described in this paper: coffee decaffeination, hop extraction, and dealcoholization. Additionally, owing to the fact that the scientific research has focused on the method of supercritical fluid extraction, its applications were presented. Among those applications, the isolation of highly valuable components occurring in small concentrations in food products was regarded as particularly interesting and attractive.

**Key words:** critical point, CO<sub>2</sub>, decaffeination, isolation, fractioning ☒