

Aleksandra Szczucińska¹, Katarzyna Kurzepa¹, Patrycja Kleczkowska²,
Andrzej W. Lipkowski^{1, 2}

¹ Instytut Chemii Przemysłowej, ² Centrum Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej

Założenia technologiczne otrzymywania preparatów z bielma ostropestu plamistego do stosowania jako dodatki przeciwutleniające*

Technological propositions for production of preparation from *Silybum marianum* for applying them as antioxidant additives

Słowa kluczowe: ostropest plamisty, olej, antyutleniacz, silymaryna, *Silybum marianum*

Nasiona ostropestu plamistego zawierają: około 25% oleju, 25–30% białka, sterole (0,63%) z tokoferolem (0,038%) i około 2% flawonoidów, tj. grupę flawonolignanów zwanych silymaryną. Stwierdzono, że silymaryna ma silne własności antyutleniające, promieniochronne i przeciwnowotworowe. Dlatego na rynku pojawia się coraz więcej preparatów zawierających silymarynę samą lub z innymi składnikami. Producenci leków i paraleków dla uzyskania czystego surowca zazwyczaj izolują ją z nasion ostropestu w dwóch etapach. W I etapie zmielone nasiona odtłuszczane są niepolarnym rozpuszczalnikiem, w II etapie do ekstrakcji silymaryny używa się rozpuszczalnika polarnego.

W pracy wykorzystujemy samo bielmo ostropestu stanowiące odpad przy produkcji leku zawierającego silymarynę, którą otrzymuje się z łuski niełupek. Produktem jednoetapowej ekstrakcji etanolem jest mieszanina, z której odparowuje się alkohol, a pozostały ekstrakt rozdziela przez wirowanie na dwie frakcje: olejową zawierającą około 1% silymaryny oraz stałą zawierającą 25–35% silymaryny i 10–20% oleju.

Celem naszej pracy było ustalenie optymalnych parametrów prowadzenia ekstrakcji, pozwalających na zwiększenie skali przetwarzania bielma ostropestu plamistego i w przyszłości opracowanie procesu technologicznego na skalę przemysłową.

Najbardziej wydajna w małej i wielkolaboratoryjnej skali była ekstrakcja przepływowa ciągła. Wydajność procesu zwiększała się wraz ze zwiększeniem ilości stosowanego rozpuszczalnika. Ze względów ekonomicznych sprawdzono i wybrano do założeń technologicznych dla zwiększenia skali produkcji na przemysłową, wariant ekstrakcji przepływowej ciągłej, w której przy małym nadmiarze alkoholu w stosunku do ilości bielma ostropestu uzyskuje się satysfakcjonującą wydajność procesu.

Key words: milk thistle, oil, antioxidant, silymarin, *Silybum marianum*

Seeds of *Silybum marianum* contain ca. 25% of oil (which profile has 60% linoleic acid and 20% oleic acid), 25–30% of proteins, 0.63% of sterols (tokoferol 0.038%), 2% flavonoids — flavonolignan

* Praca naukowa finansowana ze środków Ministra Nauki i Informatyzacji, wykonana w ramach realizacji Programu Wieloletniego pn. Doskonalenie systemów rozwoju innowacyjności w produkcji i eksploatacji w latach 2004–2008.

so called silymarin. Silymarin is a mixture of silybin A, silybin B, izosilybin A, izosilybin B, silydianin, silychristin, taxifolin.

It was found that silymarin has strong antioxidant, solar UV protection and anticancer properties. That is why there is more and more preparations with silymarin and optionally with other compounds on the market. Drug producers to obtain pure product isolate it from *Silybum marianum* seeds in a two step procedure. First, ground seeds are defatted by nonpolar solvent. In the second step silymarin is extracted with the use of polar solvent.

In our work we use only milk thistle endosperm which is a waste product of a drug production from seed husk containing silymarin. The product of one step ethanol extraction is a mixture from which the alcohol is evaporated and the extract is fractioned by centrifuge for oil containing ca 1% silymarin and the solid residue containing 25–35% silymarin and 10–20% oil.

Solvent extraction trials were done in laboratory scale and in a large laboratory scale.

In the laboratory scale the yields were tested with the following methods: periodic extraction, continuous extraction in Soxhlet apparatus and continuous flow extraction, and two stage extraction (I stage periodic extraction, II stage continuous flow extraction).

In the large scale two stage extraction was not tested since it did not give significantly higher yields comparing to other methods. All other methods were repeated.

The highest yields in both scales was given by continuous flow extraction. The yield of the process increased with the amount of used solvent. Considering economic aspects to increase production to technological level the continuous flow extraction method with low excess of solvent was chosen.

Wstęp

Ostropest plamisty *Silybum marianum* (L.) jest rośliną oleistą, która ma coraz większe znaczenie gospodarcze.

Nasiona ostropestu zawierają: około 25% oleju (a w nim około 60% kwasu linolowego i około 20% kwasu olejowego), 25–30% białka, sterole (0,63%) z tokoferolem (0,038%) i około 2% flawonoidów, tj. grupę flawonolignanów zwanych sylimaryną. Stanowią ją: sylibina, izosylibina, sylidianina, sylikrystyna i taxifolina (Expanded Commission a Monographs 2000). Badania (Lee 2003, Smith 2005) wykazały, że sylibina, izosylibina i sylikrystyna występują w dwóch odmianach A i B.

Sylimaryna od bardzo dawna stosowana jest jako lek w schorzeniach wątroby (Hoppe 2000, Ladas 2003), przeciw niektórym zatruciom, np. alkoholowym lub muchomorem sromotnikowym (Schonfeld 1997). Aktualne badania (Katiyar 2002) dowodzą, że ma silne własności antytlenujące i promieniochronne oraz przeciwnowotworowe (w badaniach prowadzonych na myszach lub na komórkach ludzkich) (Singh 2002, Gallo 2003, Dhanalakshmi 2004). W wielu z tych badań z sylimaryny izoluje się poszczególne składniki i sprawdza, które z nich są w danym przypadku najskuteczniejsze. Producenci leków i paraleków starają się wyizolować z nasion ostropestu jak najczystsza sylimarynę, choć nie ma doniesień o rozfrakcjonowaniu jej na poszczególne składniki w skali przemysłowej. Zazwyczaj proponowana jest ekstrakcja dwustopniowa. W I etapie zmielone nasiona odtłuszczane są niepolarnym rozpuszczalnikiem, np. eterem naftowym, benzyną, heksanem. W II etapie do ekstrakcji używa się rozpuszczalnika polarnego, najczęściej alko-

holu, były podejmowane również próby użycia wody (PL 121811 i PL 147215, Benthin 1999, Duan 2004, Wallace 2005). W sprzedaży (szczególnie na Zachodzie) jest wiele preparatów ziołowych, w których sylimaryna występuje samodzielnie lub jako jeden z kilku składników. Firma Waldland z Austrii proponuje również jako prozdrowotny olej z ostropestu, który według naszych badań nie zawiera nawet śladów sylimaryny.

W Polsce preparaty lecznicze zawierające sylimarynę produkuje się z łuski nasion (np. lek „Sylimarol” w Zakładach Zielarskich „Herbapol” w Poznaniu). Pozostaje bielmo, które zawiera mniejszą ilość flawonolignanów niż łuska, a dużo (20–30%) oleju przeszkadzającego w procesie otrzymywania sylimaryny. Związki sylimaryny nie rozpuszczają się w oleju, ale w trakcie ekstrakcji alkoholowej tworzą rozproszoną w nim, trudną do oddzielenia zawiesinę. Technologia otrzymywania sylimaryny z zawiesiny olejowej po ekstrakcji alkoholowej byłaby nieekonomiczna i dlatego bielmo traktowane jest jako odpad. Zagospodarowuje się je dodając do mieszanek paszowych.

W literaturze nie znaleźliśmy wzmianek o innym zagospodarowaniu bielma niż otrzymywanie z niego oleju metodą tłoczenia lub rozpuszczalnikową (PL 121811 i PL 147215, Benthin 1999, Duan 2004, Wallace 2005), ani o nowych pracach badawczych w tej dziedzinie.

Założyliśmy, że z bielma ostropestu można otrzymywać olej zawierający rozproszoną w nim sylimarynę, która pozwala na zabezpieczenie go przed utlenianiem. Olej ten mógłby w mieszaninie z innymi łatwo utleniającymi olejami chronić je przed utlenianiem. Przeprowadzone dotychczas próby dały bardzo obiecujące rezultaty. Drogą ekstrakcji rozpuszczalnikowej, stosując jako rozpuszczalnik etanol, uzyskiwano mieszaninę, która po odparowaniu rozpuszczalnika i odwirowaniu dawała dwie frakcje olejową i stałą.

Frakcję olejową stanowił surowy olej, w którego składzie nienasycone kwasy tłuszczowe stanowiły 74–82%, a sylimaryna 0,6–1,2%. Procentowy skład kwasów tłuszczowych pokazuje Szczucińska (2003). Frakcja stała zawierała 20–35% sylimaryny i 10–20% oleju o składzie jak we frakcji olejowej.

Olej z rozproszoną w nim sylimaryną, wykazywał lepszą stabilność oksydacyjną niż oleje spożywcze znajdujące się w sprzedaży i dobrze zabezpieczał przed utlenianiem niektóre tłuszcze spożywcze i emulsje kosmetyczne (Lipkowska 2001). Jego mankamentem, szczególnie w przypadku artykułów spożywczych, jest wysoka liczba kwasowa.

Przeprowadzone próby zastosowania frakcji stałej w emulsjach kosmetycznych i dodatkach przeciwutleniających do smarów używanych w przemyśle spożywczym dały bardzo korzystne rezultaty (badania własne).

Celem obecnej pracy było ustalenie optymalnych parametrów prowadzenia ekstrakcji, pozwalających na zwiększenie skali przetwarzania bielma ostropestu plamistego i w przyszłości opracowanie procesu technologicznego na skalę przemysłową.

Material

Badania prowadzono na partiach bielma ostropestu plamistego otrzymywanego z Zakładów Zielarskich „Herbapol” w Poznaniu. Do ekstrakcji stosowano alkohol etylowy 96% skażony eterem dietylowym i heksanem.

Organizacja eksperymentów

Ekstrakcję prowadzono metodami:

- 1) okresową w reaktorze
- 2) ciąglą w aparacie Soxhleta
- 3) łączoną okresową z ciąglą
- 4) ciąglą przepływową.

W pierwszym etapie badań prowadzono eksperymenty w skali laboratoryjnej. Ekstrahowano podanymi i opisanymi poniżej metodami 50 i 80 gramowe próbki bielma ostropestu stosując trzykrotnie większą ilość alkoholu etylowego. Proces prowadzono na gorąco, a czas jego trwania wynosił zawsze 5 godzin.

Ekstrakcję okresową prowadzono w reaktorze szklanym okrągłodennym o pojemności 500 ml zamkniętym pokrywą. Reaktor zaopatrzony był w termometr, mieszałdo oraz chłodnicę i umieszczony w płaszczu grzewczym.

Ekstrakcję ciąglą prowadzono albo w aparacie Soxhleta, albo w szklanej rurce ze spiekami podtrzymującym bielmo. Aparat czy rurka połączone były z chłodnicą i zbiornikiem na alkohol umieszczonym w płaszczu grzewczym.

W drugim etapie badań powtarzano metody ekstrakcji z pierwszego etapu w skali wielkolaboratoryjnej. Szarże, w zależności od możliwości aparaturowych w danej metodzie, miały wielkość od 300 do 2500 g. Czas trwania procesu i ilość zastosowanego alkoholu były każdorazowo ustalane.

Ekstrakcję okresową prowadzono w reaktorze szklanym okrągłodennym o pojemności 10 l zamkniętym pokrywą. Reaktor zaopatrzony był w termometr, mieszałdo oraz chłodnicę i umieszczony w płaszczu grzewczym. W czasie trwania procesu stosowano mieszanie i ogrzewanie. Wielkość szarży wynosiła 1500 g bielma i 3900 g etanolu. Jedną ekstrakcję prowadzono przez 5 godzin, drugą przez 16 godzin.

Ekstrakcję ciąglą w aparacie Soxhleta prowadzono w szarżach po 300 g bielma (maksymalna dostępna w handlu wielkość szklanego aparatu). Stosowano różne ilości rozpuszczalnika — od 2,5 do 4-krotności masy bielma. Czas trwania ekstrakcji wynosił 10 godzin. Próby krótszej ekstrakcji, tj. przez około 5 godzin, wskazywały, że to za krótki czas prowadzenia procesu, ponieważ alkohol wypływający ze zbiornika z bielmem był jeszcze bardzo mocno zabarwiony.

Ekstrakcję ciąglą przepływową prowadzono w aparaturze przez nas zaprojektowanej. Składała się ona z pojemnika szklanego o pojemności 5 l, w którym umieszczano bielmo, połączonego z ogrzewanym pojemnikiem na rozpuszczalnik i z chłodnicą. Rozpuszczalnik cyrkulował poprzez układ kranów i węży. Jedną

szarzę stanowiło 2500 g bielma i zmienna ilość alkoholu — od 1,4 do 1,7-krotność masy bielma.

Po zakończeniu ekstrakcji odparowywano etanol z alkoholowego roztworu ekstraktu na wyparce laboratoryjnej firmy Büchi R-134 stosując temp. 40°C i ciśnienie 70–100 mbarów. Odparowanie prowadzono do momentu, w którym przy największej możliwej do osiągnięcia próżni (około 70 mbarów) nie wykraplał się już alkohol.

Pozostałość rozdzielano na frakcje olejową i stałą przez wirowanie w wirówce firmy Beckman stosując 9 000 obr./min.

W przypadku ekstrakcji okresowej prowadzonej w reaktorze, odparowano etanol po uprzednim przesączeniu roztworu ekstrakt – alkohol.

Wyniki

Wyniki uzyskane przy pomocy poszczególnych metod przedstawiono w postaci procentów masowych. Za 100% przyjęto ilość użytego w danej ekstrakcji bielma.

Wyniki prób ekstrakcji okresowej (1) prowadzonej w reaktorze w skali laboratoryjnej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Wydajność ekstrakcji prowadzonej metodą okresową (1) w reaktorze — *Yields extraction with periodic method (1)*

Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Frakcja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Frakcja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>
18,6	–	–	78,8
22,9	17,0	4,8	73,3
21,0	13,9	5,9	74,6
20,2	16,6	3,4	77,2
18,2	–	–	78,2
15,3	10,5	3,5	80,5

Jak wynika z powyższej tabeli tą metodą nie uzyskano zbyt dużej wydajności ekstrakcji. Uzyskana ilość obu frakcji była niewielka. Duży udział procentowy odpadu świadczy o tym, że pozostał w nim olej.

Następną sprawdzaną metodą była ekstrakcja w aparacie Soxhleta (2). Dodatkowo w tym przypadku sprawdzono, czy wydajność procesów ekstrakcji prowadzonych w takich samych warunkach zależy od tego, z jakiej partii zostało użyte bielmo ostropestu. Uzyskane wyniki przedstawia tabela 2. Uzyskana w tym przypadku wydajność ekstrakcji była wyraźnie wyższa niż w przypadku uprzednio stosowanej metody okresowej. Wzrosła zarówno ilość otrzymanej frakcji olejowej

jak i stałej. Nie zauważono wyraźnych różnic między wydajnością ekstrakcji różnych partii bielma, dlatego wszystkie dalsze badania prowadzono na jednej partii bielma 05.

Tabela 2

Wydajność ekstrakcji prowadzonej metodą ciągłą w aparacie Soxhleta i jej zależność od partii surowca — *Extraction yields obtained in a continuous process in Soxhlet apparatus and its relation to stock series*

Nr partii bielma <i>Stock series</i>	Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Fracja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Fracja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>
01	36,8	26,4	9,5	60,9
01	39,1	29,1	7,5	59,5
01	38,4	27,3	9,5	60,6
01	37,8	27,9	9,0	61,5
04	37,5	30,9	5,4	60,8
04	34,3	26,6	6,9	64,8
05	36,5	28,8	6,4	61,8
05	40,9	34,0	6,3	55,6

W dalszych badaniach sprawdzano, czy można uzyskać większą wydajność ekstrakcji prowadząc ją dwustopniowo (3). W I etapie prowadzono ekstrakcję okresową w reaktorze, a w II etapie ekstrakcję ciągłą w aparacie Soxhleta. Wyniki ilustruje tabela 3.

Tabela 3

Wydajność uzyskana w procesie ekstrakcji prowadzonej dwustopniowo (3) — *Yield obtained in a two step extraction process (3)*

L.p.	Etap <i>Stage</i>	Aparatura <i>Apparatus</i>	Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Fracja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Fracja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>
1	I	reaktor	20,0	13,5	6,3	74,6
	II	aparat Soxhleta	13,6	9,0	3,4	63,1
	Razem		33,6	22,5	9,7	63,1
2	I	reaktor	20,4	13,7	6,0	77,9
	II	aparat Soxhleta	14,3	10,4	3,4	64,6
	Razem		34,7	24,1	9,4	64,6

Okazało się, że prowadzenie procesu w taki sposób nie zwiększa sumarycznej wydajności ekstrakcji, jej wartość pozostaje na poziomie jednoetapowej ekstrakcji w aparacie Soxhleta.

Na podstawie uzyskanych wyników reakcji jednoetapowych stwierdzono, że ekstrakcja ciągła jest bardziej wydajna niż okresowa.

Ze względu na konieczność zwiększenia skali przeprowadzanych prób, tj. przejścia kolejno na skalę wielkolaboratoryjną, a potem półtechniczną, w których nie można wykorzystać aparatu Soxhleta (największy taki aparat szklany może pomieścić około 300 g bielma) przeprowadzono próby ekstrakcji ciągłej w jeszcze inny sposób. W szklanym aparacie umieszczano bielmo i w sposób ciągły ekstrahowano je etanolem wykroplonym z par wrzącego rozpuszczalnika. Ten proces przypominał ekstrakcję w aparacie Soxhleta, ale bez etapu zalewania bielma. Wyniki tak prowadzonego procesu ekstrakcji (4) przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4

Wydajność ekstrakcji prowadzonej metodą ciągłą przepływową (4) — *Yield extraction in a continuous flow process*

Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Fracja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Fracja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>
38,8	32,0	4,2	60,9
41,0	32,0	7,4	58,6
31,9	23,7	7,3	65,3
37,4	30,3	6,8	62,2
36,0	31,2	3,8	63,3

Wydajność tak prowadzonego procesu była podobna do wydajności ekstrakcji osiągniętej w aparacie Soxhleta, dlatego zaprojektowaliśmy większy aparat działający na tej zasadzie.

W drugim etapie prac badawczych prowadzono próby w zwiększonej skali — wielkolaboratoryjnej. Wielkość poszczególnych szarż uzależniona była od możliwości aparaturowych. Zarzucone zostały próby ekstrakcji dwuetapowej, ponieważ, jak wynikało z badań, taka metoda ekstrakcji nie ma uzasadnienia ekonomicznego.

Kontrolnie przeprowadzono dwie próby ekstrakcji okresowej (1) w reaktorze, ponieważ przy tej metodzie mała wydajność rekompensowana jest łatwością prowadzenia procesu. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5

Wydajność ekstrakcji okresowej prowadzonej w skali wielkolaboratoryjnej przez różny okres czasu — *Yield of periodic extraction in a large laboratory scale at different times*

Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Fracja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Fracja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>	Czas ekstrakcji <i>Extraction time</i> [godz.]
19,9	17,5	2,1	78,6	5
22,8	18,2	4,5	72,9	16

Jak widać znaczne wydłużenie czasu trwania ekstrakcji nie wpłynęło znacząco na zwiększenie jej wydajności. Proces tak prowadzony nie pozwolił na wyekstrahowanie całego zawartego w bielmie oleju, pozostał on częściowo w odpadzie, którego ilość w związku z tym jest duża. Ekstrakcja trwająca 5 godzin pozwoliła na wydzielenie bardzo niewielkiej ilości sylimaryny.

W skali wielkolaboratoryjnej ekstrakcję w aparacie Soxhleta prowadzono z różną ilością rozpuszczalnika, aby sprawdzić wpływ jego ilości na wydajność ekstrakcji. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Wydajność ekstrakcji prowadzonej w aparacie Soxhleta i jej zależność od ilości użytego rozpuszczalnika — *Yield extraction in Soxhlet apparatus (2) and its dependence on the amount of used solvent*

Etanol : bielmo <i>Ethanol : endosperm</i>	Ekstrakt [%] <i>Extract</i>	Frakcja olejowa [%] <i>Oil fraction</i>	Frakcja stała [%] <i>Solid fraction</i>	Odpad [%] <i>Waste</i>
2,5 : 1	23,7	17,0	4,9	71,3
2,5 : 1	27,6	21,8	5,1	67,9
2,5 : 1	27,3	21,1	5,2	67,4
2,5 : 1	27,7	22,8	4,8	67,9
4 : 1	36,9	28,8	7,4	62,1
4 : 1	37,2	27,8	8,4	62,0

Wyniki potwierdzają, że również w skali wielkolaboratoryjnej metodą przepływową można uzyskać większą wydajność ekstrakcji niż metodą okresową. Przedstawione wyniki wskazują na to, że znaczne zwiększenie ilości stosowanego rozpuszczalnika wyraźnie zwiększa wydajność procesu ekstrakcji, szczególnie wzrasta ilość uzyskanej frakcji stałej.

Proces ekstrakcji ciągłej przepływowej (4) prowadzono w zaprojektowanej przez nas aparaturze. Projekt był tak pomyślany, żeby w przypadku uzyskania korzystnych wyników można było go powiększyć do skali przynajmniej ćwierćtechnicznej. Osiągnięte wyniki przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7

Zależność wydajności ekstrakcji przepływowej od ilości rozpuszczalnika i czasu ekstrakcji
Dependence of flow extraction yield on amount of alcohol and extraction time

Etanol : bielmo <i>Ethanol : endosperm</i>	Czas ekstrakcji [godz.] <i>Extraction time</i> [h]	Ekstrakt [%] <i>Extract</i> [%]	Frakcja olejowa [%] <i>Oil fraction</i> [%]	Frakcja stała [%] <i>Solid fraction</i> [%]	Odpad [%] <i>Waste</i> [%]
1,7 : 1	18	24,7	20,6	3,4	73,0
1,7 : 1	22	30,4	26,2	3,9	65,0
1,4 : 1	10	24,1	21,6	2,1	75,0
1,5 : 1	24	27,7	22,8	4,0	71,3

W celu zoptymalizowania procesu sprawdzano zależność wydajności ekstrakcji od ilości użytego rozpuszczalnika i czasu ekstrakcji. Zakładając, że będzie to metoda stosowana na skalę techniczną, założono z góry, że względu na koszty, stosowanie jak najmniejszej ilości rozpuszczalnika, mniejszej niż w poprzednio prowadzonych procesach. W kolejnych ekstrakcjach próbowano ją dalej zmniejszać. W badaniach przeprowadzono próby zrekompensowania mniejszej ilości rozpuszczalnika wydłużeniem czasu ekstrakcji. Każde z badań powtarzano dwukrotnie.

Wyniki wskazują na zmniejszenie wydajności ekstrakcji przy zmniejszeniu ilości stosowanego rozpuszczalnika oraz na możliwość zwiększenia wydajności procesu poprzez wydłużenie czasu ekstrakcji. Wydaje się, że ze względów ekonomicznych, wariantem najbardziej optymalnym jest skrócenie czasu ekstrakcji do 10 godzin przy wyraźnym ograniczeniu ilości rozpuszczalnika. Nie osiąga się wtedy maksymalnej wydajności ekstrakcji, ale znacznie zmniejsza koszty, ponieważ wydatek energetyczny jest mniejszy i mniejsze zużycie rozpuszczalnika. Jest również możliwe, że pozostały odpad zawierający około 10% oleju będzie się nadawał do wykorzystania jako dodatek do pasz.

Wnioski

1. Można zagospodarować odpad bielma ostropestu plamistego otrzymując z niego frakcje: olejową z dodatkiem około 1% sylimaryny oraz stałą zawierającą 25–35% sylimaryny i 10–20% oleju.
2. Oba produkty można otrzymać w wyniku jednoetapowej ekstrakcji alkoholowej.
3. Najkorzystniej prowadzić taką ekstrakcję metodą ciągłą przepływową, w której przez złożę rozdrobnionego bielma ostropestu przepływa gorący etanol.
4. Optymalna ekonomicznie ekstrakcja powinna być prowadzona przez 10 godzin przy stosunku etanolu do bielma ostropestu 1,4 : 1.

Literatura

- Benthin B., Danz H., Hamburger M. 1999. Pressurized liquid extraction of medicinal plant. *J. Chromatogr.*, A 837: 211-219.
- Dhanalakshmi S., Mallikarjuna G.U., Singh R.P., Agarwal R. 2004. Silibin prevents ultraviolet radiation – caused skin damages in SKH-1 hairless mice via a decrease in thymine dimer positive cells and an up-regulation of p53-p21/Cip1 in epidermis. *Carcinogenesis.*, 19.
- Duan L., Carrier D.J., Clausen E.C. 2004. Silymarin extraction from milk thistle oil using hot water. *Appl Biochem Biotechnol.*: 113-116.

- Expanded Commission E Monographs, Herbal Medicine. 2000. Newton. Integrative Medicine Commission.
- Gallo D., Giacomelli S., Ferlini C., Raspaglio G., Apollonio P., Prisle Riva A., Morazzoni P., Bombardelli E., Scambia G. 2003. Antitumour activity of the silybin-phosphatidylcholin complex, IdB 1016, against human ovarian cancer. *Eur J. Cancer.*, 39 (16): 2403-2410.
- Hoppe J. 2000. Milk thistle (*Silybum marianum*). *Natural Foods Merchandiser*, 10.
- Katiyar S.K. 2002. Treatment of silimarin, a plant flavonoid, prevents ultraviolet light-induced immune suppression and oxidative stress in mouse skin. *Int. J. Oncol.*, 21 (6): 1213-1222.
- Ladas E.J., Kelly K.M. 2003. Milk thistle: is there a role for its use as an adjunct therapy in patients with cancer? *J. Altern. Complement. Med.*, 9 (3): 411-416.
- Lipkowski A.W., Szczucińska A., Gwardiak H., Walisiewicz-Niezbalska W., Baranowska B. 2001. Niektóre aspekty wykorzystania oleju z ostropestu plamistego. Materiały IX Konferencji Naukowej „Postępy w technologii tłuszczów roślinnych. Kowno.
- Patent PL 121811. Sposób otrzymywania flawonolignanów z surowców roślinnych.
- Patent PL 1147215. Sposób wytwarzania koncentratu flawonolignanów z owoców ostropestu plamistego.
- Schonfeld J., Weisbrod B., Muller M.K. 1997. Silibin, a plant extract with antioxidant and membrane stabilizing properties, protect exocrine pancreas from cyclosporin A toxicity. *Cell. Mol. Life Sci.*, 53 (11-12): 917-920.
- Singh R.P., Agarwal R. 2002. Flavonoid antioxidant silymarin and skin cancer. *Antioxid Redox Signal.*, 4 (4): 655-663.
- Smith W.A., Lauren D.R., Burgess E.J., Perry N.B., Martin R.J. 2005. A silychristin isomer and variation of flavonolignan levels in milk thistle (*Silybum marianum*) fruits. *Planta Med.*, 71 (9): 877-880.
- Szczucińska A., Lipkowski A.W., Baranowska B., Walisiewicz-Niezbalska W., Różycki K., Maciuszak-Kotlarek H. 2003. Utylizacja odpadu nasion ostropestu plamistego. Olej z ostropestu plamistego jako antyutleniacz. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXIV (2): 717-724.
- Wallace S.N., Carrier D.J., Clausen E.C. 2005. Batch solvent extraction of flavonolignans from milk thistle (*Silybum marianum* L. Gaertner). *Phytochem. Anal.*, 16 (1): 7-16.