

NÖVÉNYI HATÓANYAGOK KINYERÉSE SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓVAL

Ph.D. értekezés

Készítette: Csordásné Rónyai Erika
Témavezető: Dr. Simándi Béla
egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki Kar
Vegyipari Műveletek Tanszék
2002

TARTALOMJEGYZÉK

I. BEVEZETÉS	4
II. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ (SFE)	6
2.1 FIZIKAI-KÉMIAI JELLEMZŐK	6
2.2 AZ OLDÓSZER KIVÁLASZTÁSÁNAK SZEMPONTJAI	9
2.3 ELŐNYÖK ÉS HÁTRÁNYOK	11
2.4 ALKALMAZÁSI TERÜLETEK	12
III. ELŐZMÉNYEK	17
3.1 ILLÓOLAJOS NÖVÉNYEK	17
3.1.1 <i>Az illóolajokról általában</i>	17
3.1.2 <i>Muskotályzsálya</i>	19
3.1.2.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása.....	19
3.1.2.2 Előzmények.....	19
3.1.3 <i>Görög zsálya</i>	21
3.1.3.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása.....	21
3.1.3.2 Előzmények.....	22
3.2 NEM ILLÉKONY BIOLÓGIAILAG AKTÍV KOMPONENS EKET TARTALMAZÓ NÖVÉNYEK	24
3.2.1 <i>Körömvirág</i>	24
3.2.1.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása.....	24
3.2.1.2 Előzmények.....	24
3.2.2 <i>Őszi margitvirág</i>	26
3.2.2.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása.....	26
3.2.2.2 Előzmények.....	27
3.3 ZSÍROS OLAJBAN GAZDAG NÖVÉNYI ANYAGOK	28
3.3.1 <i>Kukoricacsíra</i>	28
3.3.1.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása.....	28
3.3.1.2 Előzmények.....	28
3.3.2 <i>Olívbogyó</i>	30
3.3.2.1 A növény leírása, kémiai összetétele, felhasználása.....	30
3.3.2.2 Előzmények.....	31
IV. ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK	32
4.1 ELŐKÍSÉRLETEK	32
4.1.1 <i>Vízgőz-desztilláció</i>	32
4.1.2 <i>Soxhlet-extrakció</i>	32
4.1.3 <i>Szárítási veszteség meghatározása</i>	32
4.1.4 <i>Részecskeméret-eloszlás meghatározása</i>	32
4.2 A FÉLÜZEMI SZUPERKRITIKUS CO₂ EXTRAKTOR	32
4.3 A KISÜZEMI MÉRETŰ SZUPERKRITIKUS CO₂ EXTRAKTOR	34
4.4 A KÍSÉRLETI MUNKÁKHOZ FELHASZNÁLT ANYAGOK	35
4.4.1 <i>Növényi anyagok és előkészítésük</i>	35
4.4.2 <i>Oldószerek</i>	36
4.5 ANALITIKAI MÓDSZEREK	36
4.5.1 <i>Illékony komponensek vizsgálata</i>	36
4.5.1.1 <i>Görög zsálya és muskotályzsálya</i>	36
4.5.1.2 <i>Körömvirág és őszi margitvirág</i>	36
4.5.2 <i>Nem illékony komponensek vizsgálata</i>	37
4.5.2.1 <i>Körömvirág</i>	37
4.5.2.2 <i>Őszi margitvirág</i>	38
4.5.3 <i>Zsíros olajok és visszamaradó anyagok vizsgálata</i>	38
4.5.3.1 <i>Kukoricacsíra olaj, őrlémények, izolátumok</i>	38
4.5.3.2 <i>Olívbogyó</i>	39

V. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS	40
5.1 ILLÓLAJOS NÖVÉNYEK	40
5.1.1 <i>Muskotályzsálya</i>	40
5.1.1.1 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	40
5.1.1.2 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása.....	40
5.1.1.3 Analitikai eredmények	41
5.1.2 <i>Görög zsálya</i>	42
5.1.2.1 Előkísérletek.....	42
5.1.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	42
5.1.2.2.1 A kivonatok frakcionálása.....	43
5.1.2.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása.....	44
5.1.2.4 Analitikai eredmények	45
5.2 NEM ILLÉKONY BIOLÓGIAILAG AKTÍV KOMPONENS EKET TARTALMAZÓ NÖVÉNYEK	46
5.2.1 <i>Körömvirág</i>	46
5.2.1.1 Előkísérletek.....	46
5.2.1.2 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	46
5.2.1.2.1 A kísérleti terv.....	47
5.2.1.2.2 A kivonatok frakcionálása.....	48
5.2.1.2.3 Kivonatok előállítására továbbfelhasználási kísérletekhez	49
5.2.1.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása.....	50
5.2.1.4 A kisüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	50
5.2.1.5 Analitikai eredmények	51
5.2.1.5.1 Illékony komponensek vizsgálata	51
5.2.1.5.2 Nem illékony komponensek vizsgálata	52
5.2.2 <i>Őszi margitvirág</i>	54
5.2.2.1 Előkísérletek.....	54
5.2.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	54
5.2.2.2.1 A kísérleti terv.....	56
5.2.2.2.2 A kivonatok frakcionálása.....	58
5.2.2.2.3 Kivonatok előállítására továbbfelhasználási kísérletekhez	58
5.2.2.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása.....	59
5.2.2.4 A kisüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	59
5.2.2.5 Analitikai eredmények	60
5.2.2.5.1 Illékony komponensek vizsgálata	60
5.2.2.5.2 Nem illékony komponensek vizsgálata	63
5.3 ZSÍROS OLAJBAN GAZDAG NÖVÉNYI ANYAGOK.....	65
5.3.1 <i>Kukoricacsíra</i>	65
5.3.1.1 Előkísérletek.....	65
5.3.1.2 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	65
5.3.1.2.1 Segédoldószer alkalmazása.....	65
5.3.1.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása.....	66
5.3.1.4 Az olaj tulajdonságai.....	67
5.3.1.5 Funkcionális tulajdonságok meghatározása.....	67
5.3.1.5.1 Emulgeáló tulajdonság	68
5.3.1.5.2 Habképző aktivitás és stabilitás	69
5.3.1.5.3 Víz és olaj abszorpció.....	69
5.3.2 <i>Olívbogyó</i>	69
5.3.2.1 Szárítási veszteség meghatározása	69
5.3.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO ₂ extrakció.....	70
5.3.2.2.1 Az SFE maradék hexános extrakciója.....	72
5.3.2.3 Különböző kivonási módszerek összehasonlítása.....	73
5.3.2.4 Analitikai eredmények	74
5.3.2.4.1 Előkísérletek.....	74
5.3.2.4.2 Kihozatali kísérletek	75

5.4 ANYAGÁTADÁSI FOLYAMATOK MODELLEZÉSE	78
5.4.1 <i>Elméleti áttekintés</i>	78
5.4.2 <i>A kísérleti eredmények matematikai leírása</i>	80
5.4.2.1 Kis mennyiségű, egynemű hatóanyag.....	81
5.4.2.2 Nem egynemű hatóanyag.....	82
5.4.2.3 Nagy mennyiségű, egynemű hatóanyag.....	85
VI. ÖSSZEFOGLALÁS	88
VII. JELÖLÉSJEGYZÉK	94
VIII. IRODALOMJEGYZÉK.....	95
IX. MELLÉKLET	

I. BEVEZETÉS

Doktori munkám során a szuperkritikus extrakció alkalmazhatóságát vizsgáltam növényi kivonatok előállításában.

Az utóbbi években egyre erősödő „zöld hullámnak” köszönhetően megnőtt az élelmiszer-, gyógyszer- és kozmetikai ipar igénye a természetes eredetű hatóanyagok iránt. Az illóolajokat a gyógyszeripar különböző gyógyszerek, gyógyhatású készítmények előállításához, az élelmiszeripar különböző fűszerkivonatokban, természetes antioxidánsok formájában, a kozmetikai ipar illatanyagok, kivonatok formájában hasznosítja. Az élettani szempontból értékes összetevőket tartalmazó zsíros olajok, továbbá a biológiailag aktív komponensek izolálása iránt is egyre nagyobb a kereslet. Jelenleg szigorú intézkedésekkel szabályozzák, hogy az élelmiszerekben, gyógyszerekben és kozmetikumokban felhasználni kívánt növényi kivonatok nem tartalmazhatnak szerves oldószer maradványokat.

A hagyományos kinyerési módszerek (vízgőz-desztilláció, oldószeres (etilén-glikol, alkohol, hexán) extrakció) mellett a szuperkritikus extrakció sajátos lehetőséget kínál a különböző növényi hatóanyagok kinyerésében. A szuperkritikus állapotú oldószer oldóképessége és szelektivitása a nyomás és/vagy hőmérséklet megfelelő beállításával, illetve segédoldószer (pl. kis szénatomszámú alkohol, víz, aceton, n-hexán) hozzáadásával módosítható. A kiindulási anyagból az alkalmasan megválasztott nyomás- és hőmérséklet értékeknél csak a kívánt komponensek oldódnak. Az extrakt mellől elválasztott oldószer újra felhasználható.

Napjainkban a szuperkritikus extrakció egyre növekvő területen versenyképes a hagyományos elválasztó műveletekkel (desztilláció, szilárd-folyadék extrakció) szemben. A művelet elsősorban értékes anyagok előállításánál (pl. telítetlen zsírsavak, koffein), valamint több műveleti lépés egyesítésében (pl. étolaj extrakció és tisztítás) gazdaságos. A szuperkritikus kivonat nyomokban sem tartalmaz oldószer-maradványt, illetve szennyezőanyagot, ami alapvető hátránya a szerves oldószeres extrakciónak, és ennek köszönhetően a termék minőségben és termékszabványban egy magasabb szintet képvisel, nagyobb piaci értékkel rendelkezik. Az extrakció kíméletes körülmények között folyik, így olyan természetes állapotú komponensek kinyerésére is lehetőség van, melyek a hagyományos elválasztási műveleteknél pl. a magas hőmérséklet miatt elvesznek. Az elválasztás a műveleti paraméterekkel szelektívvé tehető. Előnyös tulajdonságai miatt a legáltalánosabban használt szuperkritikus oldószer a CO₂, amely környezetbarát, nem toxikus, színtelen, szagtalan, nem gyúlékony. Az elmúlt évek tapasztalatai alapján

elmondható, hogy szerte a világon gyorsan bővül a piacon felkínált CO₂-os kivonatok családja.

Doktori munkám során a szuperkritikus extrakció laboratóriumi méretű műveletét növényi hatóanyagok kivonására használtam. Meghatároztam az aktuális műveleti paraméterek lehetséges tartományát, és megvizsgáltam a műveleti paraméterek extrakciós hozamra, illetve kiválasztott hatóanyag hozamra (célfüggvények) gyakorolt hatását. A növényi hatóanyagokat az extrakciós nyomás lépcsőzetes növelésével vagy a teljes extrakt lépcsőzetes szeparálásával frakcionáltam. Vizsgáltam segédoldószer hatását az oldószer oldóképességének megváltoztatásában. Összehasonlító vizsgálatokat végeztem más (vizes, alkoholos, hexános) kivonási módszerekkel. A laboratóriumi méretben, optimális paraméterek alkalmazásával nyert szuperkritikus kivonatok illó és nem illó hatóanyag tartalmát kémiai analízis módszerekkel (GC, GC-MS, HPLC, VRK) meghatároztam. Elvégeztem a komponensek lehetséges azonosítását és azok mennyiségi meghatározását. A laboratóriumi szuperkritikus extrakció eredményeit kisüzemi méretre történő léptéknöveléshez használtam fel. A laboratóriumi extrakciós berendezés üzemszerű működtetésével továbbfelhasználásra alkalmas mennyiségeket állítottam elő. Az előállított kivonatok egy részét gyógyhatású készítmények előállítására hasznosítottuk.

Ezen értekezés célja, hogy bemutassa a szuperkritikus extrakció alkalmazhatóságát különböző minőségű növényi kivonatok (muskotályzsálya, görög zsálya, körömvirág, őszi margitvirág, kukoricacsíra, olíva) előállításában, leírja a műveleti paraméterek laboratóriumi szintű optimalálásának módszerét, továbbá közelítő matematikai modellt illesszen a kísérleti eredményekre.

Az értekezés 2. fejezete a szuperkritikus extrakció fizikai-kémiai alapjairól, az extrakcióhoz alkalmazható oldószerekről és a művelet alkalmazási lehetőségeiről számol be. A 3. fejezet a növényi alapanyagokat mutatja be, áttekintve a témában eddig megjelent szakirodalmat. A 4. fejezet a kísérleti módszerekkel foglalkozik. Az 5. fejezet a kísérleti eredményeket, azok értékelését és az anyagátadási folyamatok modellezését foglalja magában.

II. A SZUPERKRITIKUS EXTRAKCIÓ (SFE)

2.1 Fizikai-kémiai jellemzők

A szuperkritikus extrakció azon a megfigyelésen alapszik, hogy a gázok oldóképessége nagyságrendekkel nő, ha a kritikus pont felett vagy annak közelében használják oldószerként. Ha az anyag hőmérséklete és nyomása egyaránt meghaladja a kritikus értékeket, az anyag homogén marad, úgynevezett fluid állapot jön létre, amely egyedülálló sajátosságokkal rendelkezik. Ez az állapot átmenet a folyadék- és gázhalmazállapot között, amelyben az anyag sűrűsége a folyadék sűrűségéhez, viszkozitása pedig a gáz viszkozitásához hasonlítható, míg diffúziós képessége a folyadék és gáz diffúziós képessége között helyezkedik el (1. táblázat) [1]. Mivel a viszkozitás egy nagyságrenddel kisebb, a diffúziós együttható pedig egy nagyságrenddel nagyobb, mint a folyadék

fázisban, szilárd-fluid rendszer esetében kedvezőbb anyagátadás valósítható meg, mint szilárd-folyadék rendszer esetében.

1. táblázat. Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása

Fizikai-kémiai jellemzők	Gáz	Fluid	Folyadék
Sűrűség (kg/m^3)	1	200 - 700	1000
Diffúziós állandó (cm^2/s)	10^{-1}	$10^{-3} - 10^{-4}$	10^{-5}
Viszkozitás (Pas)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}

A szilárd vagy folyékony halmazállapotú kiindulási anyagból alkalmasan megválasztott nyomás- és hőmérséklet-értékeknél csak a kívánt komponensek oldódnak. A nyomás és hőmérséklet megfelelő változtatásával a gáz oldóképessége csökken és az oldott anyag kiválik. Az extrakt elválasztása után az oldószer újra felhasználható. A szuperkritikus extrakciót viszonylag alacsony hőmérsékleten végzik, így a hőre érzékeny anyagok nem károsodnak.

A szuperkritikus extrakció az oldószeres Soxhlet-extrakció alternatívájának tekinthető. A két módszer között lényeges eltérés, hogy a szuperkritikus fluidummal kapott anyag nyomokban sem tartalmaz oldószermaradékot, az extrakció kíméletes körülmények között folyik, és az extraktum összetétele a szuperkritikus művelet paramétereinek megválasztásával befolyásolható.

Az iparban a szuperkritikus extrakcióhoz legelterjedtebben CO_2 -ot használnak.

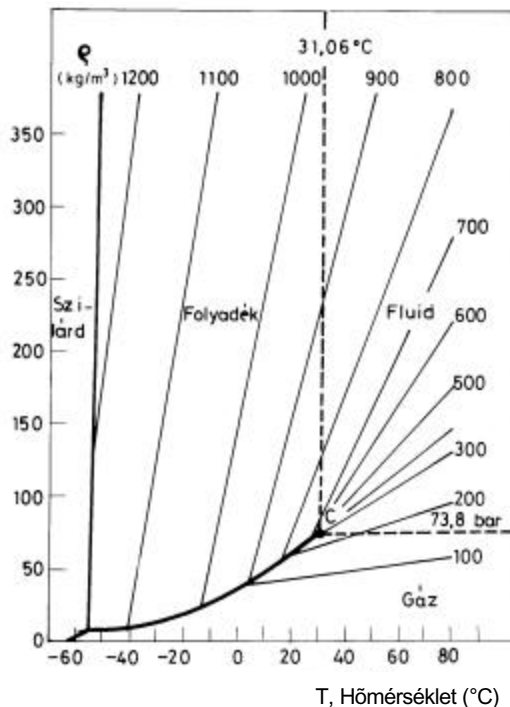
Az 1. ábrán látható a CO_2 nyomás-hőmérséklet (P-T) állapotdiagramja, melyen a különböző halmazállapotoknak megfelelő területeket az olvadás, forrás és szublimációs görbe választja el egymástól [1]. A kritikus pontot az ábrán „C” jelöli. A fluid állapotnak megfelelő területet a kritikus hőmérséklet és kritikus nyomás vonalai (szaggatott vonalak) határolják, amelyeket átlépve nem történik fázisállapotváltozás, tehát nincs ugrásszerű változás a fizikai tulajdonságokban. Fluid állapotban az anyag fizikai tulajdonságai

(pl. sűrűség) a gázsűrűségtől a folyadéksűrűségig folyamatosan változik, míg az olvadás, forrás és szublimációs görbéket átlépve ezek a jellemzők a bekövetkező halmazállapotváltozás miatt ugrás-szerűen megváltoznak.

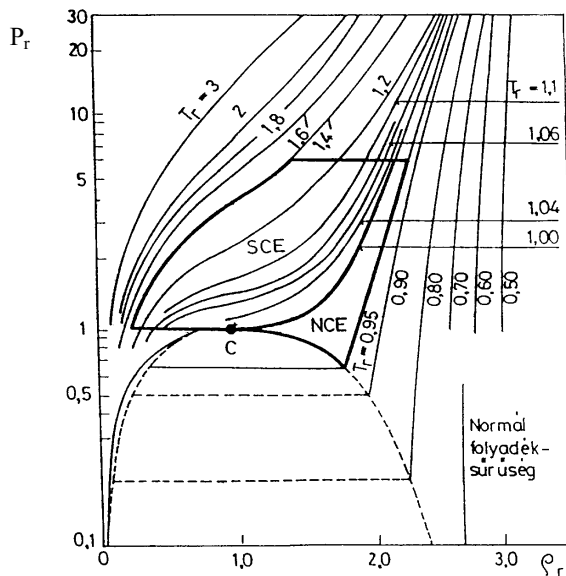
A szuperkritikus extrakció területe a redukált állapotdiagramon (2. ábra) is behatárolható [1]. A fluid állapotnak megfelelő területet a $T_r = 1$ görbe és a $P_r = 1$ egyenes határolja. A szuperkritikus extrakció gyakorlati megvalósíthatóságát az SCE terület jelöli. Az extrakcióhoz nem feltétlenül szükséges a kritikus hőmérséklet feletti fluidum, gyakran elegendő a nagy nyomású folyadékok használata, közel kritikus állapotban (NCE terület). A 2. ábrán jól látható, hogy T_r értékét nem célszerű nagyra választani, mert akkor nagyon nagy nyomással állítható elő a folyadékhoz hasonló sűrűségű oldószer [2]. Az oldékonyságot viszont a fluid állapotú oldószer sűrűsége nagymértékben befolyásolja.

Ha feltételezzük, hogy az oldóképesség az oldószer sűrűségével arányosan változik, egyértelmű, hogy a szuperkritikus fluidum oldóképessége a rendszer nyomásának különösen széles tartományban történő megválasztásával variálható. A sűrűségnek ez a folyamatos változása ad lehetőséget a szelektív extrakció, illetve szelektív szeparáció megvalósítására. Szuperkritikus állapotban a nyomás és hőmérséklet változtatásával széles határok között változtathatók az anyag egyéb fizikai állandói is mint pl. viszkozitás,

P, Nyomás (bar)



1. ábra. CO₂ P – T állapotdiagramja



2. ábra. CO₂ redukált sűrűség (ρ_r) – redukált nyomás (P_r) állapotdiagramja

dielektromos állandó stb. A kritikus hőmérséklet közelében a fluidum sűrűsége a nyomás nagyon kis változtatásával jelentős mértékben megváltozik.

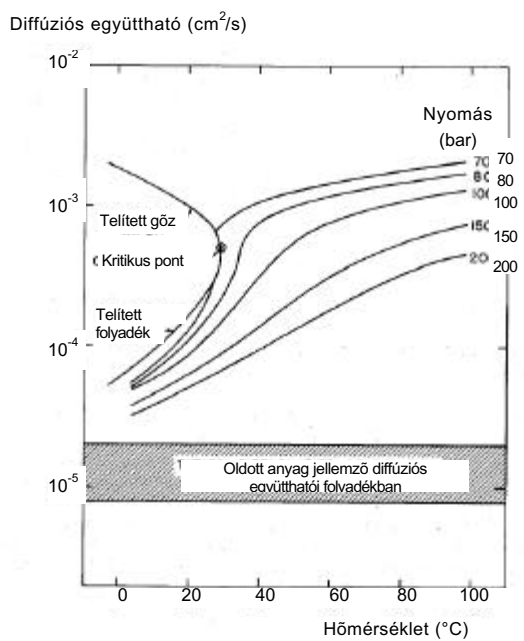
A kritikus nyomást elérve az oldódás gyorsan nő, majd határértéket ér el. A kritikus pont fölött a fluidum sűrűségének gyors növekedése az oldóképesség javulását eredményezi. A hőmérséklet emelésekor két ellentétes hatás érvényesül: nő az oldódó anyag tenziója és a fluidum sűrűségének csökkenése következtében csökken annak oldóképessége. Így e két hatás eredőjeként az oldódás kismértékben növekedni fog. Nagy nyomáson a hőmérséklet alig csökkenti a fluidum sűrűségét, ami a szuperkritikus tartományban a folyadékokéhoz áll nagyon közel.

A 3. ábra azt mutatja, hogy a CO_2 diffúziós együtthatója a hőmérséklet növelésével folytonosan nő. A hőmérséklet legjelentősebb mértékű hatása a kritikus hőmérsékletnél, illetve kicsivel afölött érezhető.

A szilárd anyag oldódását jóval a kritikus nyomás alatt annak egyensúlyi gőznyomása határozza meg, amelyből adott nyomáson és hőmérsékleten az anyag oldódása számolható (feltételezve, hogy a fluidum ideális). A számított értékek a kritikus pont környékén nagyságrendekkel kisebbek, mint a mért értékek, amelyek feltételezésünkkel ellentétben a fluidum nem ideális mivoltát igazolják.

Az elválasztás szempontjából a szuperkritikus állapotú oldószerek tulajdonságain kívül nagyon fontos az oldószer és az extrahálandó komponens(ek) által alkotott rendszer fázisegyensúlyi viselkedése. Amennyiben a fázisdiagram rendelkezésre áll, abból meghatározhatók azon hőmérséklet- és nyomásértékek, amelyek az extrakció és szeparáció optimális végrehajtásához szükségesek. A lehetséges rendszerek száma azonban még két komponens esetén is igen nagy [2, 3].

Többkomponensű rendszerekben az egyensúlyi összetétel jelentősen eltérhet a biner elegyek adatiból becsült értéktől. A komponensek ugyanis kölcsönösen befolyásolhatják egymás oldhatóságát. Sokkomponensű rendszerek (ilyenek például a növényi kivonatok) szuperkritikus oldószer és egy másik fázis (folyadék, szilárd) közötti megoszlásánál csak nagyon kevés mérési adatot ismerünk. Elméletileg megalapozott modellezésük (pl. állapotegyenletekkel) ma még nem megoldott.



3. ábra. A CO_2 diffúziós viselkedése

2.2 Az oldószer kiválasztásának szempontjai

A hagyományos extrakció oldószerválasztásának általános szempontjai a szuperkritikus extrakciónál is érvényesek. Az oldószer jól oldja az extrahálendő anyagot, legyen könnyen hozzáférhető és olcsó, ne legyen mérgező, a termékre vagy a környezetre káros hatású és tűzveszélyes. A szilárd fázisból való extrakció esetén a szilárd anyagot megfelelően elő kell készíteni a művelethez. Természetes anyagok extrakciójánál problémát okozhat, hogy azokat kémiaiilag teljesen különböző összetevők alkotják.

A szuperkritikus extrakció számos, atmoszférikus nyomáson gáz, illetve folyékony halmazállapotú anyaggal megvalósítható (2. táblázat). Laboratóriumban sok oldószert kipróbáltak természetes anyagok extrakciójára (pl. szénhidrogének: propán, etilén; halogénezett szénhidrogének: trifluor-metán, klór-trifluor-metán; alkoholok: metil-alkohol, etil-alkohol; ammónia; dinitrogén-oxid).

2. táblázat. Oldószerek kritikus adatai

Oldószerek	T_{kr} [K]	P_{kr} [bar]	ρ_{kr} [kg/m ³]
Metán (CH ₄)	191	46,0	162
Etilén (C ₂ H ₄)	282	50,3	218
Trifluor-metán (CHF ₃)	299	46,9	520
Klór-trifluor-metán (CClF ₃)	302	39,2	579
Szén-dioxid (CO ₂)	304	73,8	468
Etán (C ₂ H ₆)	305	48,8	203
Dinitrogén-oxid (N ₂ O)	310	71,7	460
Propilén (C ₃ H ₆)	365	46,2	233
Propán (C ₃ H ₈)	370	42,4	217
Ammónia (NH ₃)	406	113	235
n-Pentán (C ₅ H ₁₂)	470	33,7	237
Aceton (C ₃ H ₆ O)	508	47,0	278
Metanol (CH ₃ OH)	513	80,9	272
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	514	61,4	
Benzol (C ₆ H ₆)	562	48,9	302
Toluol (C ₇ H ₈)	592	41,1	292
Víz (H ₂ O)	647	220	322

Az extrakció gazdaságossága, azaz a komprimálás energiaköltsége szempontjából kedvező, ha az oldószernek minél kisebb a kritikus nyomása és forráspontja, mivel így kis energia-befektetéssel könnyen eltávolítható az extrakt mellől.

A szuperkritikus extrakció körülményeit (nyomás, hőmérséklet) az oldószer kritikus adatai határozzák meg. A 2. táblázatban található értékek jól mutatják, hogy széles hőmérséklettartományban dolgozhatunk.

Az élelmiszer-, gyógyszer- és kozmetikai ipari technológiákban legelterjedtebben a szén-dioxidot használják, amelynek az oldóképessége rosszabb ugyan, mint a szerves

oldószereké, azonban viszonylag szelektív és oldóképessége a hőmérséklet és a nyomás változtatásával könnyen befolyásolható. Alacsony kritikus hőmérséklete ($T_{kr} = 31 \text{ }^\circ\text{C}$) lehetővé teszi a hőérzékeny anyagok károsodás nélküli előállítását ($P_{kr} = 73 \text{ bar}$).

A szén-dioxid alkalmazásának előnyei:

- nem káros az egészségre, ezért jól alkalmazható élelmiszerek, gyógyszerek és élvezeti cikkek előállításánál,
- az extrakt nyomokban sem tartalmaz oldószert,
- könnyen beszerezhető élelmiszeripari tisztaságban és nagy mennyiségben a rendelkezésre áll,
- az extrakciós folyamat védőgáz atmoszférában megy végbe, így nem léphet fel nemkívánatos oxidáció,
- viszonylag nagy a sűrűsége, így jelentős mennyiségű anyagot képes oldani,
- nem lép reakcióba a kezelt anyaggal,
- alacsony hőmérsékleten lehet vele dolgozni anélkül, hogy hőkárosodás következne be,
- a növényvédőszer többsége nem oldódik benne az alkalmazott hőmérsékleten és nyomáson,
- nem korrozív,
- nem tűzveszélyes,
- nem szennyezi a környezetet.

A szénhidrogének alkalmazhatóságát robbanásveszélyességük csökkenti, holott olcsók lennének és viszonylag nagy mennyiségben hozzáférhetőek. A szénhidrogének halogénezett származékai (frigének: CHF_3 , CClF_3 , stb.) kiváló oldószerek, mert nagy a sűrűségük, azonban drágák, ártalmasak a környezetre, így használatukat betiltották. Az ammónia kémiailag nem indifferens (reakcióképesség), és szennyezi a környezetet. A telített és telítetlen szénhidrogének (CH_4 , C_2H_4 , stb.) előnyösen kis kritikus hőmérséklettel rendelkeznek, azonban gyúlékonyak és a levegővel robbanóelegyet alkotnak. Nagyobb szénatomszámú képviselőiket (propán, pentán, hexán) a kőolajfeldolgozó iparban alkalmazzák. Az aromás szénhidrogéneket (benzol, toluol) a nagy kritikus hőmérséklet következtében csak szénhidrogén-ipari elválasztásoknál használják. A víznek ugyancsak nagy a kritikus hőmérséklete. A dinitrogén-oxid drága és természetes anyagok extrakciójánál robbanások is történtek.

A választott szén-dioxid - a 2. táblázatban szereplő gázok többségéhez hasonlóan - apoláros, és ezért az apoláros vegyületeket oldja megfelelő mértékben. Az apoláros extrahálószer oldóképessége oldószerverekkel (pl. CO_2 + propán) vagy kiegészítő oldószerekkel (co-solvent, entrainer) javítható.

Az entrainerek rendszerint szobahőmérsékleten folyékony szerves oldószerek (alkoholok, észterek, ketonok, szénhidrogének), melyeket néhány %(m/m) koncentrációban alkalmazva jelentősen megnövelhetik a poláros komponensek oldékonyságát. Az entrainer növeli az extrahálendő, nehezen illó anyagok koncentrációjának hőmérsékletfüggését, ezáltal megváltoznak és összetettebbé válnak a fázisegyensúlyi viszonyok, és lehetővé válik az oldószer és oldott anyag elválasztása egyedül a hőmérséklet változtatásával. Az entrainer alkalmazásának további előnye, hogy növeli az elválasztandó anyag oldhatóságát a szuperkritikus oldószerben, lehetővé téve a kisebb nyomáson végzett extrakciót azonos oldhatóság mellett [4,5].

Abban az esetben, amikor az oldószer kapacitása kicsi, vagy az entrainer toxikus, a gyakorlatban oldószerkeveréket alkalmaznak a megfelelő elválasztás eléréséhez. Az oldószerkeverék magában egyesíti az egyik oldószer szelektivitását és a másik nagy kapacitását [6,7].

2.3 Előnyök és hátrányok

Az SFE előnyei és hátrányai a hagyományos extrakcióval szemben az alábbiakban foglalhatók össze:

Előnyök:

- A szuperkritikus oldószer oldóképessége a rendszer nyomásával és/vagy hőmérsékletével szabályozható.
- Az oldószerként használt komprimálható gázok többsége olcsóbb, mint a hagyományos szerves oldószerek.
- A művelet egyszerű és jól szabályozható.
- Az üzemeltetési költségek alacsonyak.
- Az oldott anyag elválasztása az oldószertől egyszerű, az oldószer tisztítás nélkül recirkulálható, az oldószervesztés minimális. Az extrahálószer oldóképessége az extrakció fő paramétereinek (P,T) megfelelő beállításával folyamatosan és tág határok között változtatható.
- Az extraktum és a raffinátum mentes az egészségre káros szerves oldószerektől.
- Kevésbé illékony és/vagy hőérzékeny anyagok minimális károsodással alacsony hőmérsékleten extrahálhatók.
- Az extrakció és a szétválasztás során az inert atmoszféra védelmet nyújt az oxidációs károsodással szemben.

- Szén-dioxidot alkalmazva extrahálószerként külön előny, hogy az oldószer fiziológiásan inaktív, nem éghető, nem robbanás veszélyes, az égést nem táplálja, nem mérgező és nem környezetszennyező.
- Tisztaság és sterilitás fenntartása.

Hátrányok:

- Nagy nyomásra van szükség.
- Az eljárás sajátossága a berendezés nagy beruházási költsége.
- Az extrakcióhoz felhasznált oldószer kompressziójára és recirkuláltatására van szükség az oldószer mennyiségének csökkentése céljából.
- A szuperkritikus fluidumok oldóképessége a szerves oldószerekéhez viszonyítva kisebb.

2.4 Alkalmazási területek

A szuperkritikus oldószerek analitikai és műveleti felhasználása az elmúlt 30 évben fejlődött ki. Előnyös tulajdonságaik miatt széleskörű alkalmazási lehetőségekkel számolhatunk a nagyon különböző technológiákban is. Rendkívül nagy jelentőségük van az aromák és növényi hatóanyagok kivonásában, a gyógyászati és kozmetikai célra felhasznált gyógynövénykivonatok előállításában, de az ismert extrakciós alkalmazásokon kívül egyéb területek is rohamosan fejlődnek. Ilyenek például a kémiai és biokémiai reakciók megvalósítása, a mikron- és szubmikron méretű részecskék előállítása, az optikailag aktív vegyületek előállítása és a szuperkritikus kromatográfia.

A szuperkritikus extrakció nagyüzemi elterjedése az 1980-as években kezdődött. Az első üzemek az iparilag fejlett országokban (pl. Németország, Franciaország, USA, Japán) épültek. Napjainkban jellemző, hogy az új üzemeket a termő- és feldolgozóhely közelébe telepítik (pl. India, Taiwan, Korea).

Más összefoglaló munkák [1,8-12] felhasználásával a szuperkritikus oldószereket alkalmazó területekről az alábbi áttekintést állítottam össze:

Élelmiszeripari alkalmazások

Az élelmiszeripari technológiákban különösen alkalmazható oldószer a CO₂, mivel alacsony kritikus hőmérséklete ($T_{kr} = 31\text{ °C}$) lehetővé teszi hőérzékeny komponensek kivonását. Az extraktban nem marad káros oldószermaradék, mint pl. a hexán vagy diklórmetán extrakciók során, az oldószer környezeti szempontból megfelelő, nem toxikus, könnyen és viszonylag olcsón beszerezhető. A szuperkritikus extrakciót az

élelmiszeripari technológiákban üzemi méretben komlóextrakt előállítására, speciális anyagcseretermékek (pl. koffein, nikotin) eltávolítására és egy nagyobb kereskedelmi értékű áru (koffeinmentes kávé, nikotinban szegény dohány) előállítására, fűszernövényekből (pl. bors, paprika, petrezselyem, koriander stb.) illat-, szín- és aromaanyagok kivonására, növényolajok szabad zsírsavtartalmának eltávolítására alkalmazzák [8]. Számos kísérletet végeztek különböző növényi anyagokból (pl. kukoricacsíra [11,13,14], szója [15-19], napraforgó [15, 17, 20, 21] stb.) előállítható zsíros olaj kinyerésére, valamint a kinyerési körülmények optimalizálására, bár a CO₂-dal végzett extrakció nagy mennyiségű étolaj kinyerésére jelenleg nem versenyképes a hagyományos hexános extrakcióval szemben. Több kutató műhely is beszámolt alkoholmentes bor és sör előállítására irányuló kísérletekről [11], gyorsételek (pl. sült burgonya) olajmentesítéséről [2], növényi, illetve állati zsírok és olajok (pl. mono-, di- és trigliceridek) frakcionálásáról és szagtalanításáról [22-24].

Gyógyszeripari alkalmazások

A gyógyszeripari technológiákban, az élelmiszeripari technológiákhoz hasonlóan, jól alkalmazható oldószer a CO₂ a fentebb már említett előnyöknek köszönhetően. Ipari alkalmazások között kiemelendő a gyógynövények (pl. kamilla, macskagyökérfélék stb.) extrakciója [25,26], biológiailag aktív vegyületek előállítása és végső tisztítása [27], alkaloidok, szteroidok, karotenoidok kinyerése [28-31], lecitin és tokoferolok előállítása a növényolaj-gyártás melléktermékéből [7].

Kozmetikai ipari alkalmazások

A kozmetikai ipari technológiákban legelterjedtebben használt oldószer a CO₂, amit növényi aromák, illetve illóolajok (pl. muskotályzsálya, orgona) [32], valamint kiváló minőségű növényolajok (pl. jojoba-, mandulaolaj), zsírok, viaszok előállításához használnak [33].

Kémiai és biokémiai reakciók megvalósítása

Jelenleg és várhatóan a jövőben is az egyik legfontosabb kutatási tématerület a kémiai és biokémiai reakciók vizsgálata szuperkritikus közegben. A szuperkritikus állapotú közeg hatását kémiai reakciók menetére csak a 70-es években kezdték vizsgálni. A témával foglalkozó publikációk száma a 80-as években ugrásszerűen megnövekedett [34-36]. A kémiai reakcióknál leggyakrabban alkalmazott oldószerek a CO₂ ($P_{kr} = 73,8$ bar, $T_{kr} = 31,1$ °C) és a víz ($P_{kr} = 220$ bar, $T_{kr} = 374,1$ °C), melyek kiemelkedő jelentőségűek. Felhasználásukkal megoldható, hogy a környezetet nem szennyező, tiszta technológiákat fejlesszenek ki. A CO₂-ot hidrogénezés, észterezés és izomerizáció, a vizet szerves kémiai reakciók, hidrolízis, részleges vagy teljes oxidáció vizsgálatához használják.

Reakcióközegként más oldószereket (pl. alkoholok, aminok, etilén, propán, ammónia) is vizsgáltak. A szuperkritikus fluidumok egyszerre tölthetik be az oldószer és a reaktáns szerepét (pl. polietilén gyökös polimerizációja esetén). A szuperkritikus oldószer tulajdonságai lehetővé teszik, hogy a reakcióelegy nyomásának csökkentésével a termék elválasztható a reaktánsoktól és a katalizátortól.

A szerves oldószerek használatának kényszerű csökkenése miatt kezdték vizsgálni a nem vizes közegben végzett biokémiai reakciók szuperkritikus közegben történő megvalósíthatóságát. Az 1980-as években fedezték fel, hogy az enzimek szuperkritikus közegben aktívak [37,38]. Nagy előny, hogy az enzimek vízmentes közegben nagyobb stabilitást mutatnak, mint a hagyományosan alkalmazott vizes közegben. Több publikációban is beszámoltak már szuperkritikus fluidumokban lejátszódó enzimkatalizált reakciókról [39-41]. Az eddig vizsgált reakciók többsége három alkalmazási területhez kapcsolódik: 1. zsírok, olajok és viaszok reakciói, 2. aromakomponensek előállítása, 3. enantiomer-szelektív reakciók.

Polimerek elválasztása

A nagy nyomás a legtöbb addíciós polimerizációs reakciót (pl. etilén polimerizációja) gyorsítja. A polimerek oldhatósága az oldószer sűrűségének függvénye, ami a nyomás és/vagy hőmérséklet állításával könnyen befolyásolható. Így a nyomás és hőmérséklet által egyértelműen meghatározott sűrűségnél, amikor a polimer molekula eléri a kívánt nagyságot, kicsapódik, és a kapott termék molekulatömeg szerinti eloszlása egy szűk tartományba esik. Az eredetileg széles móltömeg eloszlású polimer különböző móltömegű, szűk móltömeg eloszlású frakcióra választható szét. Számos kísérleti példa igazolja, hogy a szuperkritikus oldószerek (különösen a CO₂) a jövő műanyaggyártásában alkalmazást nyernek [8,42,43].

Mikron- és szubmikron méretű részecskék előállítása

Az 1990-es években került a kutatások középpontjába a kristályosítás [44,45]. Szuperkritikus oldószer felhasználásával kisméretű és szűk méreteloszlású részecskék (kristályok+amorf testek) állíthatók elő, melyeket elsősorban a gyógyszer- és növényvédőszer-ipar hasznosít. A RESS (Rapid Expansion from Supercritical Solution) módszert akkor alkalmazzák, ha a kristályosítandó anyag oldódik a szuperkritikus oldószerben. Az anyagot először oldják az oldószerben, majd az oldatot speciális kiképzésű fúvókán keresztül egy kisebb nyomású térbe permetezik. Az oldószer gyorsan eltávozik, az oldat az oldott anyagra nézve túltelítetté válik, és szűk méreteloszlású kisméretű részecskék (finom por) keletkeznek [46]. Ha a kristályosítandó anyag nem oldódik az oldószerben, akkor a GAS (Gas-antisolvent Recrystallization) módszert

alkalmazzák. A művelet során az anyagot először folyékony oldószerben (pl. metanol) oldják, majd az oldathoz antiszolvensként szuperkritikus oldószert adnak. Ez utóbbi hatására egy speciálisan kiképzett csőben az oldatból kiválik a kívánt anyag [47-49].

Optikailag aktív vegyületek előállítása

Királis vegyületek optikailag aktív formában történő előállítása egyre növekvő igény a gyógyszer- és növényvédőszer-ipar egyes területein. Az iparban hagyományosan alkalmazott módszer a szintézis során keletkező racém vegyület resolválása. Új módszer lehet, hogy a racém vegyületet ekvivalensnél kevesebb mennyiségű resolváló ágenssel (optikailag aktív anyag) reagáltatjuk, majd a diasztereomerek és enantiomerek együttes keverékéből szuperkritikus állapotú oldószerral extraháljuk az enantiomereket. Számos esetben az optikailag aktív vegyületek kevesebb számú művelettel, nagyobb hatékonysággal állíthatók elő ezzel a módszerrel, mint az iparban hagyományosan alkalmazott preparatív eljárásokkal [50,51].

Szuperkritikus fázisú kromatográfia (SFC)

Az SFC speciális előnye, hogy a szuperkritikus állapotú mozgófázis oldóereje polaritásának megváltoztatása nélkül növelhető a mozgófázis sűrűségének emelésével [52]. A szuperkritikus kromatográfia egyesíti a GC és LC előnyeit. A GC-hez hasonlóan előnyös, hogy hosszú (10-20 m) üres csőoszlopok használatával 100000-nél nagyobb elméleti tányérszámú hatékonyságot szolgáltat, mivel a mozgófázisok viszkozitása csekély. Az analízisidő jelentősen lerövidül, mivel a gázok és a szuperkritikus állapotú mozgófázisok permeabilitása nagy, ezért anyagátadási ellenállásuk mérsékelt. Az LC-hez hasonlóan a mozgófázisnak oldóereje van, így a nem illékony anyagok is vizsgálhatók SFC-vel. A hőérzékeny anyagok az alacsony hőmérséklet miatt hőkárosodás nélkül analizálhatóak. Az LC-hez hasonlóan SFC-nél a mozgófázis oldóképessége segédoldószer hozzáadásával befolyásolható.

Az SFC legsikeresebb alkalmazásai a királis állófázissal történő enantiomer elválasztás [53]. A művelet során biztosított alacsony hőmérséklet csökkenti a királis állófázis és a vizsgált anyag racemizációjának valószínűségét, és gyakran jobb enantioszelektivitást ad [54,55].

Környezetvédelmi alkalmazások

Ígéretes lehetőség a szuperkritikus oldószerek alkalmazása szennyvizek klórozott és egyéb szénhidrogének szennyeződéseinek vízből történő eltávolítására [56,57], talaj méregtelenítésére (pl. kondenzált gyűrűs benzolszármazékok, sokgyűrűs karbociklusos vegyületek, díselolaj, klór-fenolok és származékaik stb. eltávolítása) [58-63], növényi drogokból növényvédőszer nyomok eltávolítására. A környezetvédelmi laboratóriumokban

egyre jobban elterjed, hogy a hagyományos oldószeres elválasztás helyett SFE-SFC módszereket használnak [64-66].

Szénhidrogénipari alkalmazások

A 70-es évek nagy energiaválsága indította el a szén hasznosítására irányuló kutatásokat, így a szuperkritikus extrakciós vizsgálatokat is. A National Coal Board kutatói az extrakcióhoz aromás oldószereket (elsősorban toluol) használtak, és megállapították, hogy a cseppfolyósítás mértékét a nyomás és hőmérséklet határozta meg. 420 °C körüli hőmérsékleten és 276 bar nyomáson a száraz szén 30-35 %-át cseppfolyósították [67,68]. A szén extrakcióját kezdetben csak szénhidrogén vagy szénhidrogén származék oldószerekkel vizsgálták. A német barnaszénből szuperkritikus vizet alkalmazva (375 °C, 230 bar) 70-75 % terméket nyertek ki [69].

A veszprémi Vegyipari Egyetem Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézetében hazai barnaszén extrahálhatóságát vizsgálták toluol oldószert alkalmazva [70-72]. Azt tapasztalták, hogy azonos körülmények között a szén illótartalmától függött az extrakt mennyisége.

Szuperkritikus oldószerek alkalmasak nyersolaj és maradékainak aszfaltmentesítésére [73-75], továbbá más ásványokból cseppfolyós frakciók kinyerésére is. Olajpala és kátrányhomokból toluollal vonták ki az olajat [73,74,76]. Tőzgeből pentánnal extrahálták és frakcionálták az oldható anyagokat [77].

Folyamatos ellenáramú extrakciós oszlop

A szuperkritikus extrakció energiafelhasználás szempontjából kedvezőbb művelet, mint a desztilláció. Szuperkritikus állapotú oldószerral lehetőség van híg vizes oldatokból szerves vegyületek kinyerésére, mint pl. ipari szennyvíz tisztítása [78,79], azeotrópot képező elegyek [80], gyümölcslemből aromakomponensek [81-83], fermentáció szerves vegyületeinek (pl. etil-alkohol) [84] elválasztása. Különböző zsírsavak etil-észtereinek halolajból történő extrakcióját reflux-szal működő ellenáramú töltött extrakciós oszlopon vizsgálták [85]. Kiterjedten tanulmányozták az alkoholok (pl. etanol, propanol) és fenol vizes oldatból történő extrakcióját [86-91]. Ha egy vegyület megoszlási hányadosa a CO₂-anyag-víz rendszerben kicsi, a vegyület híg vizes oldatból extrakcióval nem nyerhető ki. Figyelembe veendő, hogy a CO₂ savas tulajdonságú, azaz oldószerként alkalmazva alkalmas gyengén bázikus szerves vegyületek (pl. piridin) vizes oldatból történő kinyerésére [92].

Egyéb alkalmazások

A fejlesztés fázisában lévő ígéretes területek: aktív szén regenerálása, polimerek habosítása, szénhidrogén és olaj keverékek elválasztása [7].

III. ELŐZMÉNYEK

3.1 Illóolajos növények



3.1.1 Az illóolajokról általában

Az illóolajok az illatos növények hatóanyagai, amelyek a növények sajátosos kiválasztó szöveteiben halmozódnak fel. Előfordulhatnak levélben, virágban, termésekben, magvakban és gyökerekben is. A szár ritkábban tartalmaz illóolajat. Az illóolajok képződését, mennyiségét és minőségét a környezeti tényezők mint pl. talajösszetétel, napfénytartam, csapadékviszonyok stb. nagymértékben befolyásolják.

Szobahőmérsékleten az illóolajok nagy része folyékony állapotú, jellegzetes illattal rendelkezik és papírra cseppentve maradék nélkül elillan. Növényolajokkal, szerves oldószerekkel (alkohol, n-hexán, benzol, aceton) jól elegyednek. Vízben nem oldódnak, de bizonyos – főleg oxigént tartalmazó - alkotóelemeik különböző mértékben korlátoltan elegyednek a vízzel. Ezzel magyarázható, hogy a gyógyteáknál az illatos növény bizonyos illékony komponensei megtalálhatóak a forrázatban.

Az illóolajok terpenoidokból, illetve ezek oxidációs vagy redukciós származékaiból (alkoholok, aldehidek, ketonok, észterek, laktonok, savak), valamint fenil-propán származékokból állnak. Egy bizonyos illóolaj 5-10 makrokomponensből, és akár több 100 minorkomponensből állhat, melyek jelenléte elengedhetetlen a természetes karakter kialakításában. A terpének mellett az illóolajok tartalmaznak még kis szénatomszámú alkoholokat, észtereket és egyéb minorkomponenseket is. A terpének az illóolajok legsírdékonyabb és legkevésbé vízdékony vegyületei. A szerkezetből adódó oldhatósági sajátosság befolyásolja a bőrön és a légzés útján történő abszorpció útvonalát és sebességét.

Az illóolajok speciális funkciókat töltenek be a növény életében: megvédik a fertőzésekkel és penészgombákkal szemben, és a növény megsebzése után védik a kiszáradástól vagy fertőzésektől. Nagyon régóta ismert, hogy az illóolajok kiválóan alkalmazhatók szerves anyagok tartósítására (pl. múmiák balzsamozása), amit ma az illóolajok baktériumokra, gombákra gyakorolt gátló hatásával magyarázunk.

A növényolajoktól való megkülönböztetés céljából az illóolajokat az *Aetheroleum* névvel jelölik, míg a növényolajok az *Oleum* nevet viselik.

Az illóolaj felhasználása széleskörű, hiszen a gyógyászati, élelmiszeripari és kozmetikai iparban egyaránt értékes alapanyag a természetes eredetű illóolaj.

Előállítási módszerek

Vízgőz-desztilláció. A vízgőzt különböző nyomáson és hőmérsékleten átvezetik a növényi részekben, és a felszálló gőz az illékony komponensekkel együtt távozik az üstből. A víz és az illékony komponensek hűtés hatására kondenzálódnak és szétválnak. Nagy hátrány a magas hőmérséklet (kb. 100 °C), melyen a hőérzékeny vegyületek elbomlanak. A kapott illóolajat esetenként frakcionált desztillációval finomítják.

Vízdesztilláció. Az üstbe töltött növényi anyagot és vizet együtt felmelegítik, majd a keletkező illóolajos párát a fentebb leírt módon összegyűjtik. A jóval kényesebb növényi anyagok és virágok esetében vákuum-desztillációt hajtanak végre, ahol alacsonyabb hőmérsékletű vízgőzt vezetnek át a növényi anyagon. Ezzel a kíméletes módszerrel megőrződik a virág finom aromája.

Oldószeres extrakció. Akkor alkalmazzák, amikor a vízgőz-desztilláció nem megfelelő módszer az illóolaj kinyerésére. Az oldószeret összekeverik az extrahálandó növényi anyaggal, majd meghatározott idő elteltével az oldószeret a növényi anyag mellől elválasztják. Az oldatból az oldószer lepárlása után megkapják az oldott anyagot (konkrét). A kivonat az illóolajon kívül egyéb növényi összetevőket is tartalmaz.

Sajtolás. Azokat az illóolajokat állítják elő préseléssel, amelyek komponensei a magasabb hőmérsékletre érzékenyek (pl. a citrus-félék). Ezek a bomlási, átalakulási folyamatok szobahőmérsékleten is végbemennek, csak lényegesen lassabban játszódnak le. Az illóolajat a gyümölcshéjből préseléssel és centrifugálással nyerik. Az olaj kis mennyiségben tartalmaz nem illékony vegyületeket (színezékek, viaszok) is.

Enfleurage (pomádézás). Egy üveglapra vékonyan speciálisan kikészített és dezodorált zsírt (chassis) rétegeznek, majd a frissen szedett (élő) virágokat, mint például jázmin, narancsvirág, egyenként a zsírrétegre helyezik. Ezt a réteget a gyűjtés során szedett friss növényi anyagokkal gyakran megújítják mindaddig, amíg a zsírréteg az illóolajjal nem telítődött. Az illókomponensekkel telített zsírt (pomádé) alkohollal extrahálják, majd az alkohol eltávolítása után tiszta absolute-ot vagy parfümöt állítanak elő.

Szuperkritikus extrakció. Különböző oldószerekkel szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten jó minőségű illóolaj és különböző minőségű növényi frakciók állíthatók elő megfelelő műveleti paraméterek alkalmazásával. Az iparban legelterjedtebben a CO₂-ot használják oldószerként. A kivonás kíméletes, biztonságos és környezetbarát, bár nem olcsó. Megfelelő üzemeltetési paraméterek mellett az oldás szelektívvé tehető (pl. terpénmentes kivonatok, nagyobb részarányú észtert tartalmazó kivonatok). A termékek a bennük lévő értékes hatóanyagoknak köszönhetően kiemelt terápiás tulajdonsággal rendelkeznek, amit minden egyes kivonathoz az összetételre visszavezetve igazolni kell.

3.1.2 Muskotályzsálya

3.1.2.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása



4. ábra. Muskotályzsálya

A muskotályzsálya (*Salvia sclarea* L.) (4. ábra) a legnagyobb termetű zsályafaj, amelyet nálunk illatos dísznövényként is természetnek. Virágai és hártás murvalevei az orvosi zsályáénál nagyobbak. A zöld növény kellemetlen szagú, júniusban - júliusban virágzik. A muskotályzsálya a Mediterrán térségből származik. Gazdasági jelentőségét elsősorban a virágzatban felhalmozódó illóolaj képezi, amelyet a levelek és a szár csak nyomokban tartalmaz.

A drog a virágos hajtás (*Salviae sclareae herba*), amelynek illóolajtartalma (*Aetheroleum Salviae sclareae*) az ökológiai körülményektől és a növény fejlettségétől függően 0,04-0,2 % között változik [93]. A vízgőz-desztillációval előállított illóolaj fő alkotórésze a linalil-acetát, amelynek mennyisége a betakarítási időponttól függően 45-87 % közötti. Az illóolaj tartalmaz még linaloolt, α - és β -pinént, α - és β -tujont, borneolt, mircént, kámfort és szkláreolt.

Az oldószeres kivonással előállított illóolaj szkláreol tartalma elérheti a 45 %-ot is. Viszonylag kevés pontos ismeretünk van az illóolajok fő- és a mellettük levő minor komponensek, valamint oxidációs termékek toxikus és biológiai aktivitásáról [94]. A muskotályzsálya magja 25-32 % igen értékes zsíros olajat tartalmaz [95]. Az illóolaj antiszeptikus hatású. A kozmetikai iparban kölnivizek, parfümök, szappanok, légfriessítők illatanyaga, valamint háztartási- és vegyipari termékek illatosítására is használják. Az élelmiszeriparban fűszerkészítmények alkotórésze. Virágos hajtásaiból muskotály zamatú borokat készítenek. A növény forrázatát belsőleg felfűvódás ellen használják, külsőleg száj- illetve toroköblögetőként, gyulladásokra és daganatokra alkalmazzák. Illóolaját az aromaterápiában depresszió, görcsös köhögés, hisztéria, impotencia, keringési zavarok, túl magas vérnyomás, menstruációs panaszok, torokfertőzések esetében alkalmazzák.

3.1.2.2 Előzmények

Dzumajev et al. a Dél-Üzbegisztánban vadon termő és termesztett muskotályzsálya különböző növényi részeiből nyert illóolaj összetételét GC és GC-MS vizsgálatokkal tanulmányozták. Az olajok fő komponensei a linalil-acetát (25-41%) és linalool (22-32%) voltak [96].

Mazza a muskotályzsálya virágzati csúcsának és levelének illékony komponenseit vizsgálta GC-MS technikával. A virágzati csúcs olajában 150, míg a levélből nyert olajban 171 komponenst azonosított. A virágzati csúcs olajában a fő szénhidrogének a mircén, β -kariofillén és germakrén-D voltak, a transz-kadinol, epi- α -kadinol, torreyol és α -kadinol csak a levélből kinyert olajban voltak azonosíthatók [97,98].

A muskotályzsálya föld feletti részéből (egész növény) kapott acetonos extraktumból 7 ismeretlen és 2 ismert diterpenoidot, valamint 2 ismert szeszkviterpenoidot izoláltak Ulubelen et al. [99].

Balinova et al. friss muskotályzsálya fürtvirágzatok petróleuméteres extrakciójával vizsgálták a virágzat fejlettsége állapotát, valamint az extrakció időtartamának, számának és hőmérsékletének hatását a kinyerésre. A kapott kivonatot GC-vel analizálták [100].

A muskotályzsálya leveleiből oldószeres extrakcióval előállított konkrét fő komponense a szkláreol volt [101]. A szkláreol [(13R)-Labd-14-en-8,13-diol] [515-03-7] egy fontos diterpén minorkomponens a muskotályzsálya olajában (elsőként 1931-ben készítették jelentést róla), amely a növény virágzatában képződik. A muskotályzsálya szkláreol komponense a kereskedelemben igen sokoldalúan hasznosítható. A dohányiparban ízesítésre, aromásításra, a parfümériában "illatrögzítő" anyagként, valamint a szürke ámbrához hasonló illatanyagok előállításánál szintenként használják [102,103]. Több szerző beszámolt magas antibakteriális aktivitásáról [94].

Szkláreol kinyerésére számos extrakciós eljárás ismert, melyekben a zöld vagy szárított növény éppúgy felhasználható, mint a vízgőz-desztilláció után visszamaradó anyag [104-107]. A vízgőz-desztillációval előállított illóolaj szkláreol tartalma 0,2-2,0 %, az oldószeres extrakcióval (alkohol, petroléter) nyert abszolút 42 % szkláreolt tartalmaz.

Az illóolajmentesített muskotályzsálya örleményből Illés et al. szub- és superkritikus extrakcióval CO_2 + propán, illetve CO_2 + segédoldószer elegyekkel szkláreolt állítottak elő [108].

Korábban elvégzett kísérleti munkánkhoz felhasznált, Vácrátótról származó szárított drogból superkritikus extrakcióval ($P_E= 300$ bar, $T_E= 40$ °C) igen jó minőségű, jelentős illóolaj tartalmú terméket állítottunk elő. A GC-MS vizsgálat megmutatta, hogy az illóolajban gazdag CO_2 -os kivonatban a linalil-acetát : linalool arány (6,3) többszöröse volt az illóolajban mért aránynak (1,5). A nem illékony komponensekben gazdag CO_2 -os frakciók jelentősebb mennyiségben tartalmaztak szkláreolt, mint a vízgőz-desztillációval előállított illóolaj [109].

3.1.3 Görög zsálya

3.1.3.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása



5. ábra. Görög zsálya

A háromkaréjú zsálya (*Salvia fruticosa* Miller) - másnéven görög zsálya, török zsálya, korábban *Salvia triloba* L. fil. (Lamiaceae (Labiatae)) (5. ábra) széleskörben ismert erősen aromás növény. A mediterrán térségben (Törökország, Görögország, Albánia, Ciprus, Kréta) természetesen (vadon) előfordul. Márciustól júniusig virágzik.

A *Salvia fruticosa* magas illóolaj tartalommal rendelkezik (kb. 3 %). Az illóolaj legjellemzőbb komponensei az 1,8-cineol (másnéven eukaliptol) (kb. 60-75 %), tujon (kb. 5 %), kámfor és α - és β -pinén [93].

Az illóolajban viszonylag alacsony a tujon tartalom (szemben az orvosi zsályával), ezért biztonságosan alkalmazható különféle megbetegedések kezelésében. A magas 1,8-cineol tartalomnak köszönhetően a *S. fruticosa* levele, forrázata, illetve illóolaja tonikum, antiszeptikus, szívértstimuláns hatású, és hatékonyan alkalmazható a légzőszervi fertőzésekre.

A világgiacon a háromkaréjú zsályát az orvosi zsálya (igazi zsálya, *Salvia officinalis* L.) helyettesítésére vagy kiegészítésére *Salviae folium* névvel ellátva értékesítik. Az USA-ba közönséges zsályaként importált konyhai zsálya körülbelül 50 %-a *S. fruticosa* [110].

A növényt és illóolaját az élelmiszer-, gyógyszer- és illatszeriparban hasznosítják. Görögországban a növényt a tűzhely lángjára dobják levegőtisztítás céljából. Száraz vagy friss leveleiből készített forrázatát főleg gyógyászati célokra alkalmazzák. 1 csésze forrázathoz csak 3-4 levelet használnak, mivel a levelek erősen aromás és keserű ízűek. A készítményt belsőleg görcsoldó, epehajtó, szélhajtó, vizelethajtó, vérzéscsillapító, izzadáscsökkentő, menstruációmegindító hatása miatt, reumatikus fájdalmak, fejfájás enyhítésére, továbbá közönséges megfázás, köhögés és influenza esetén fogyasztják. Külsőleg főzetét gőzfürdőkben, borogatáshoz vagy száj- és toroköblögetésre használják. A friss leveleket bőrrel kapcsolatos problémák kezelésében alkalmazzák gyulladáscsökkentő és antiszeptikus hatású anyagaik miatt [111].

3.1.3.2 Előzmények

Bellomaria et al. a Cipruson vadon termő *Salvia fruticosa* friss és szárított leveleiből, virágaiból és hajtásaiból vízgőz-desztillációval előállított olajokat GC és GC/MS módszerekkel analizálták. Az illóolaj 35 komponensét azonosították. Az illóolaj fő komponensei az 1,8-cineol (max. értéke 67,5 %) és a kámfor (max. értéke 44,5 %) voltak [111].

Görögország különböző területeiről származó vadon termő *Salvia fruticosa* fajok leveleit vizsgálták Catsiotis et al. [112]. Meghatározták a levelekből előállítható illóolajok mennyiségét, összetételét, fizikai-kémiai paramétereit. Az olajtartalom 1,1-2,8 % között változott (2 gyógyszerkönyvben az előírás >1,5 vagy >1,8). Az olajok fő komponenseinek koncentrációja széles határok között változott: 1,8-cineol 33,8-66,2 %, tujon 1,4-12,1 %, kámfor 1,8-23,8 % volt (az orvosi zsálya kb. 42 % tujont tartalmaz). A valamennyi mintában nagy koncentrációban jelenlevő két oxigénezett terpén, az 1,8-cineol és kámfor (együtt 62-72%) jelentős antibakteriális hatású.

Putievsky et al. a *Salvia fruticosa* különböző növényi részeinek illóolaj tartalmát és összetételét tanulmányozták. Teljes virágzás idején a friss szárnak alacsony volt az olajhozama (0,02 %), összehasonlítva a virágzat (0,22 %) és a levelek (0,18 %) hozamával. A szárból és a virágzathoz nyert illóolajok összetétele hasonló volt, azonban eltért a levél illóolajától. A szár és a virágzat nagyobb mennyiségben tartalmaztak mono- és szeszkviterpéneket (54 %), mint a levelek (40 %). Az oxigént tartalmazó monoterpének mennyisége (51 %) viszont a levelekben volt nagyobb, összevetve a szár és a virágzat illóolajával (41 %) [113].

Törökország keleti mediterrán területén vadon növő *Salvia fruticosa* levelek 4 hetente történő begyűjtésével követték nyomon a növény fejlődését és az illóolaj összetételének változását. Augusztusban volt a legnagyobb a levelek illóolajtartalma (1,43 ml/100 g száraz anyag). Szezonálisan változást figyeltek meg az évelő növény 1,8-cineol tartalmában, ami júliusban érte el a max. értéket (297,3 mg/ml). A másik fő komponens a kámfor volt, amelynek mennyisége az 1,8-cineol mennyiségének változásával összhangban változott. A márciusban begyűjtött virágzathoz (teljes virágzás) kapott illóolaj kevesebb 1,8-cineolt (116,3 mg/ml) és a kámfort (3,5 mg/ml) tartalmazott, mint a levélből nyert illóolaj (1,8-cineol (173,0 mg/ml), kámfor (36,2 mg/ml)). A β -pinén tartalom (68,0 mg/ml) viszont a virágból előállított olajban volt sokkal nagyobb, szemben a levél olajával (14,1 mg/ml) [114].

Török *Salvia* fajokból (*S. candidissima*, *S. cryptantha*, *S. fruticosa*, *S. officinalis*, *S. tomentosa*) nyert illóolajok összetételét tanulmányozták Bayrak et al. A vizsgálatokhoz a frissen vágott teljes virágos növényeket használták fel. A görög zsályából nyert illóolaj 19

komponensét azonosították. Az illóolaj jelentős mennyiségben tartalmazott 1,8-cineolt (55,5 %), kámfort (8,4 %), β -kariofillént (5,2 %), borneolt (4,6 %), α - és β -pinént (3,2 % és 4,3 %) és mircént (3,1 %) [115].

Az Izrelben vadon termő *Salvia fruticosa* növény friss érett virágzatából vízgőz-desztillációval előállított olaj fő komponensei az 1,8-cineol (46,9 %), kámfor (13,0 %), α - és β -pinén (6,3 % és 5,9 %), valamint borneol (4,6 %) voltak [116].

Länger et al. a kereskedelemről beszerzett *Salvia officinalis* és *Salvia fruticosa* levélmintákból vízgőz-desztillációval és diklór-metánnal előállított növényi kivonatok összetételét vizsgálták. Az extrakciós minták kevesebb illékony komponenset tartalmaztak, mint az illóolaj. A kereskedelmi minták meglehetősen inhomogének voltak olajtartalmukat illetően, részben a különböző korú leveleknek köszönhetően. A *Salvia fruticosa* esetében mindkét termékben az 1,8-cineol volt a domináns komponens (55-75 % az extrahált olajban, 63-81 % a desztillált olajban). További főbb komponensek az α - és β -pinén és kámfor voltak [117].

Tucker et al. ugyancsak *Salvia officinalis* és *Salvia fruticosa* kereskedelemről származó mintáit vizsgálták. Irodalmi értékeket közöltek az 1,8-cineolra, az α - és β -tujonra és a kámforra [118].

Harvala et al. a *Salvia fruticosa* levelekből vízgőz-desztillációval előállított illóolaj komponenseket oszlopkromatográfiával választották szét. A 41 komponensből 39 komponenset GC-MS módszerrel azonosítottak, ebből 25 vegyületet első alkalommal közöltek. Az olaj fő komponensei az 1,8-cineol (limonénnel együtt 38,3 %), kámfor (15,2 %), α -terpineol (borneollal együtt 7,3 %), α - és β -tujon (6,5 %) és α - és β -pinén (5,3 %) voltak [119].

A szakirodalomban nem találtam utalást *Salvia fruticosa* szuperkritikus CO₂-os extrakciójára vonatkozóan.

3.2 Nem illékony biológiailag aktív komponenseket tartalmazó növények

3.2.1 Körömvirág

3.2.1.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása



6. ábra. Körömvirág

A körömvirág (*Calendula officinalis* L.) (6. ábra) évszázadok óta használatos gyógynövény. Virágjának sárga színe miatt sárgaságot gyógyító hatást feltételeztek róla. Napjainkban a körömvirág sokrétű fitoterápiás hatása miatt a legfontosabb gyógynövények közé tartozik. Fitokémiai kutatások számos összetevőjét azonosították, és ezek gyógyászati alkalmazását klinikai és állatkísérletek igazolták.

A drog (*Calendulae flos*) kis mennyiségben tartalmaz illóolajat (0,1-0,2 %), mely sűrűn folyó, narancssárga színű. Ez adja a virágzat balzsamos-gyantás illatát. Terápiás szempontból értékes nem illékony biológiailag aktív vegyületei a vízben oldódó flavonoidok (0,04-0,10 %, főleg izoramentin és kvercetin glikozidok), a zsíroldékony sárga, narancssárga színű karotinoidok (3 %), a vízben oldódó szaponinok és nyálkanyagok, valamint zsíroldékony triterpének. Ez utóbbiak igen hatékony gyulladáscsökkentő hatással rendelkeznek, melyek közül a faradiol monoészter a legjelentősebb. A növény továbbá 19 % keserűanyagot, 3 % kalendulint (gyógyászati célra használják), 2,5 % gumit, 3,5 % gyantát, 7 % almasavat, a virág vörös színű anyagai pedig különféle koleszterinésztert tartalmaz [120,121]

A virágzatból készített tea külsőleg bőrelváltozások, fekélyes, gennyes, nehezen gyógyuló sebek, ízületi és izomfájdalmak, visszeres betegségek felületi kezelésében alkalmazható. Olajos kivonatának hámosító és bőrképző hatása van [122].

3.2.1.2 Előzmények

A körömvirág hatóanyagainak gyógyászati felhasználhatóságát számos klinikai és állatkísérlet igazolta. A hazai és külföldi szakirodalom széles körben foglalkozik a körömvirág drog fitoterápiás alkalmazhatóságával. A fekélybetegség terápiájában jelentős szerepe van a *Calendulae flos* sebgyógyulást serkentő hatásának, mely szaponinok és karotinoidok jelenlétének köszönhető. Megállapítást nyert, hogy gyógyító hatása a citoprotektív (sejtvédő) vegyületeknek tulajdonítható. Margineau [123] a triterpének antibakteriális hatását vizsgálta. Kimutatta, hogy az aglikonok hatásosabbak, mint a

glikozidok. Fazekas [124] bizonyította a drog hatását *Staphylococcus aureus*-ra, *Sarcina lutea*-ra, *Salmonella Typhi*-re, *Candida albicans*-ra és *Saccharomyces cerevisiae*-re. Pinczés [125] a körömvirág fekélykivédő hatásáról számolt be.

A körömvirág (*Calendulae flos*) szuperkritikus extrakcióját először Lack [126] vizsgálta. Megállapította, hogy 150 - 300 bar nyomásnál az apoláros hatóanyagok oldódnak a szén-dioxidban.

Della Loggia és mtsai. [127] a körömvirágból előállított CO₂-os kivonatok biológiai szűrővizsgálatával (bioassay) megállapították, hogy a drog legfontosabb gyulladáscsökkentő hatóanyagai a triterpenoidok, melyek közül a faradiol monoészter tűnik a legjelentősebb összetevőnek a drog hatását illetően. A kivonatok nem tartalmaztak észterezetlen faradiolt, ami a vizsgált vegyületek közül a leghatásosabbnak bizonyult és ami aktivitásában ekvivalens az indometachinnal. A ψ -taraxaszterol monooljai, lupeol, taraxaszterol és β -amirin kevésbé voltak aktívak, mint a szabad faradiol. A különböző CO₂-os kivonatok gyulladáscsökkentő hatása arányos a bennük lévő faradiol monoészter tartalommal, ami alkalmas paraméter lehetne a körömvirág készítmények minőségi ellenőrzéséhez.

Illés és mtsai [128] légszáraz körömvirágból szub- és szuperkritikus állapotú CO₂-dal ($P_E = 300$ bar, $T_E = 35$ ill. 55 °C) állítottak elő kivonatokot. Azt tapasztalták, hogy a nagyobb hőmérséklet kedvezett az extrakció sebességének. 300 bar nyomáson és 55 °C hőmérsékleten 5 %-os hozam eléréséhez, a bemért anyagra számítva kb. negyvenszeres mennyiségű CO₂-ra volt szükség. 35 °C hőmérsékleten ugyanilyen mennyiségű oldószer felhasználásával csak 2,9 % hozamot értek el.

3.2.2 Őszi margitvirág

3.2.2.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása



7. ábra. Őszi margitvirág

Az őszi margitvirág (*Chrysanthemum parthenium* (L.) Bernh., syn: *Tanacetum parthenium* L.) a fészkesvirágzatúak (Asteraceae, Compositae) családjába tartozik (7. ábra). A Kaukázus, Kis-Ázsia vidékéről származik. Mediterrán, szubmediterrán növény, amely egész Európában és Amerikában meghonosodott. Aromás, jellemző illatú.

A növényt a régi görögök már az I. században ismerték és alkalmazták lázcsillapításra, fejfájás, ízületi gyulladás és gyomorfájdalom kezelésére [129]. Női betegségek (pl. nehéz vajúdas, fenyegető vetélés, menstruációs szabályozás) speciális szereként is ismerték, innen származhat a német Mutterkraut (anyafű) elnevezés [130].

Gyógyászati célra a növény virágzása kezdetén gyűjtött friss vagy szárított hajtásokat, illetve leveleket használják fel. A növényi hajtás forrázatát enyhe nyugtató, étvágyserkentő és kisebb izomgörcsöket oldó hatása miatt alkalmazták. A népgyógyászati tapasztalatokból kiinduló tudományos értékelése újabban került az érdeklődés előterébe.

Az őszi margitvirág biológiai aktivitásáért a növény speciális keserű ízű szeszkviterpén- γ -laktonjai (0,1-0,9%) (partenolid, hidroxipartenolid, artemorin, artecacin, canin, krizentamin, szantamarin stb.) a felelősek, melyekre jellemző az α -metilén-butirolakton molekuláris rész. A legfőbb szeszkviterpén- γ -lakton a partenolid. A növényrészek aránya és a gyűjtés ideje jelentősen befolyásolja a szeszkviterpén- γ -lakton és ezen belül a partenolid tartalmát. Legmagasabb a virágzat partenolid tartalma. A herba 0,05-0,3% sárgászöld színű illóolajat tartalmaz, melynek fő összetevői a kámfor és a krizantenil-acetát, amelyek jótékony hatásúak reumatikus problémák kezelésében. Fontos kísérőanyagok és a partenolid-hatóanyag oldékonyságát is jelentősen befolyásolják a flavonoidok (apigenin-7-glükozid, flavon és flavonol glikozidok).

A növény pora, illetve kivonatai alkalmasak bizonyos gyulladásos elváltozások kezelésében, valamint migrénes rohamok megelőzésére. Profilaktikusan, kúraszerűen alkalmazva csökkentik a migrénes rohamok számát és súlyosságát [131].

3.2.2.2 Előzmények

A *Chrysanthemum parthenium* kivonatokkal számos kísérletes farmakológiai és terápiás hatásvizsgálatot, valamint széleskörű toxikológiai ellenőrzéseket végeztek.

A migrénes rohamok kiváltásában, a jellemző klinikai tünetek létrejöttében, a különböző biogén aminok (pl. szerotonin, hisztamin, stb.) megváltozott anyagcseréje, kóros mértékű felszabadulása játszik döntő szerepet, az egyéb patofiziológiai történések mellett [132].

Az őszi margitvirág kivonatok antiszerotin és antihisztamin hatása révén a vaszkuláris fejfájás és az ízületek kezelésében egyaránt alkalmas lehet. Jenes et al. in vitro körülmények között megerősítették az antiszerotin hatást, és jelentős antihisztamin hatást igazoltak [131]. Mások ugyancsak tanulmányozták az őszi margitvirág kivonatok prosztaglandin bioszintézist gátló hatását [133]. Egyértelmű kapcsolatot találtak az őszi margitvirág kivonatainak antiszekréciós aktivitása és az α -metilén-butirolakton csoportot tartalmazó szeszkviterpén- γ -laktonok jelenléte között [134, 135]. Ez a funkcionális csoport az –SH csoport potenciális Michael receptora. Az ilyen reakciók következtében képesek a kivonatok a vérlemezkék összetapadásának folyamatát gátolni, továbbá a gyulladásokat csökkenteni [136]. Az őszi margitvirág kivonatok citotoxikus hatása funkcionálisan megkülönböztethetetlen azok gátló hatásaitól és ez lényeges lehet a növényi kivonatok esetleges klinikai célú hasznosításánál [137].

Nagy-Britanniában a migrénklinikákon végzett terápiás hatásvizsgálatok során megállapították, hogy az őszi margitvirágból előállított készítmények tartós alkalmazása szignifikánsan csökkentette a migrénes rohamok számát és azok súlyosságát. A megelőzés céljából alkalmazott őszi margitvirág segítségével nem alakultak ki migrénes rohamok még olyan esetekben sem, ahol a hagyományos gyógyszerekre a beteg nem reagált [138-140].

A szakirodalomban az őszi margitvirág szuperkritikus állapotú gázokkal történő extrakciójáról két beszámolót találtam.

Smith et al. [141] kapilláris gázkromatográfia segítségével meghatározta a szuperkritikus extrakcióval ($P_E=250$ bar, $T_E= 45$ °C) előállított őszi margitvirág kivonatok partenolid tartalmát és vizsgálta az őszi margitvirág gyors preparatív-méretű extrakciós módszereit. A partenolid hozam javítása céljából az oldószer polaritását metanol vagy acetonitril hozzákeverésével módosították.

Ugyanezek a szerzők egy másik munkában [142] tanulmányozták az őszi margitvirág vízgőz-desztillációval előállított illóolajának és oldószeres extrakcióval kapott kivonatának összetételét. A CO₂-os termék fő összetevői a kámfor, krizantenil-acetát és partenolid voltak, míg az illóolajban csak a kámfor és krizantenil-acetát volt jelen.

3.3 Zsíros olajban gazdag növényi anyagok

3.3.1 Kukoricacsíra

3.3.1.1 A növény leírása, kémiai komponensei, felhasználása



8. ábra. Kukorica

A kukoricamag (*Zea mays*, Pázsitfűfélék (Poaceae, Gramineae) családja) (8. ábra) lipidjeinek kb. 85 % a csírában található. A száraz, illetve nedvesüti technológiák segítségével előállított csíratermékek olajtartalma 25 -55 % között változhat. A csíra tartalmazza az összfehérje mintegy 20 %-át, és itt raktározódnak a vitaminok is. A csíraolaj gazdag linol-, olaj- és palmitinsavban (52-,32-,10 % az összes zsírsavtartalomra vonatkoztatva), és közvetlenül felhasználható élelmiszeripari, gyógyszeripari és kozmetikai ipari célokra.

A csíraolaj extrakciója után visszamaradó olajmentes liszt magas fehérjetartalmú és táplálkozási szempontból igen értékes étkezési alapanyag. A csírafehérjék (teljesen vagy részleges zsírtalanított formában) adalékanyagként használhatók gabonaalapú, illetve húsipari készítményekben. Az intakt csírafehérjék oldhatósága, vízkötő képessége, emulzióképző aktivitása és stabilitása igen jó, de ezek a tulajdonságok erősen hőmérséklet és pH függőek. Az elválasztási technológiák nagymértékben befolyásolják az olaj és a fehérje minőségét és hozamát.

3.3.1.2 Előzmények

A kukoricamagból előállítható liszt és étolaj egyaránt értékes alapanyagnak számít, ezért előállításuknál a költséges szuperkritikus extrakció is gazdaságos elválasztó műveletként jöhet számításba.

Több szerző vizsgálta a csíraolaj CO₂-os extrakcióját [11,13,143146]. A vizsgálatokból megállapítható, hogy az olaj gyors kinyeréséhez nagy nyomásra (500700 bar) van szükség, ami azonban jelentősen megdrágítja az eljárást. A nagy kockázat miatt ezért általában többcélú üzemeket telepítenek és a maximális nyomás csak 3000 bar.

Christianson et al. [13,147] és List et al. [148] összehasonlította a szuperkritikus extrakcióval és hexános extrakcióval kapott olajok minőségét és stabilitását. A szuperkritikus olaj halványabb színű volt, és kisebb foszfolipid tartalommal rendelkezett.

Az SFE kivonatokban mért tokoferolok szintje összemérhető volt az oldószerrel kapott nyers olajban mért értékekkel. A hexános extrakcióval kapott zsírtalanított kukoricacsíra fehérje minősége és eltarthatósági tulajdonságai a szuperkritikus extrakcióval javítható.

Több kutató beszámolt arról, hogy a szárazúti technológia kukoricacsírájából SFE művelettel előállított fehérjeliszt jobb táplálkozástani és fizikokémiai sajátosságokkal rendelkezett, mint a hexánnal zsírtalanított csírafehérjék [13,149,150].

A kísérletek megmutatták, hogy az extrahált olaj minősége a nyomás és a hőmérséklet változásával befolyásolható, mivel az olaj több komponenst tartalmaz. Az egyik legjelentősebb eltérés a hagyományos olajkinyerési módszerekhez viszonyítva az, hogy a szuperkritikus CO₂ csak egészen kismértékben oldja a poláros lipideket (pl. foszfolipid, glikolipidek), így ezek szükségszerűen visszamaradnak a csíraliszttben. A megnövekedett poláris lipid tartalom a csírafehérjék funkcionális tulajdonságait kedvezően befolyásolhatja [148].

Az irodalomból ismert, hogy az 1000 bar fölötti nyomás hatással van a fehérjék szerkezeti stabilitására és szétnyílására [151,154], denaturációjára [153,158], gélesedésére [159], valamint összetételére [160].

Majdnem teljesen zsírtalanított és szagtalanított kukoricacsíra fehérjét állítottak elő szuperkritikus CO₂ és etil-alkohol oldószer eleggyel [161], ami hasznos nyersanyagként egészséges élelmiszerek vagy különböző élelmiszeripari termékek (pl. kekszek, jégkrém, levesek, italok) előállításához használható. A tiszta szuperkritikus CO₂ oldószer nem elég hatékony a csírafehérjék teljes zsírtalanítására, és az így kapott termék viszonylag erős kellemetlen illattal rendelkezik. Több szerves oldószer közül az alkoholnak volt a legnagyobb zsírtalanító és szagtalanító hatása.

Az extrakció kivitelezése, így az olaj oldódása szempontjából fontos az extrahálni kívánt kukoricacsíra előkészítése. Ha a szemcsék mérete kicsi, azaz a diffúziós úthossz kicsi, az extrakció gyorsan lejártszódik. A nagyon apró szemcsék viszont a sok olaj jelenléte miatt (különösen a szemcsék felületén lévő olajcseppek) a részecskék összetapadását eredményezi, aminek következtében a szilárdanyag így az oldószer számára csak nehezen, vagy egyáltalán nem járható át, és ez az extraktorban nyomásesést, illetve dugulást eredményez. Ottó et al. [11] 80 %-os kihozatalig nem találtak különbséget az eltérő szemcseméretű kukoricacsíra őrlemény extrakciójakor. 80 % felett azonban azonos fajlagos CO₂ felhasználás esetén kedvezőbbnek találták az apróbb szemcseméretet.

3.3.2 Olívabogyó

3.3.2.1 A növény leírása, kémiai összetétele, felhasználása



9. ábra. Olajfa

Az olíva (*Olea europaea* L., Oleaceae) (9. ábra) természetesen előforduló örökzöld fa a Mediterrán térségben. Termése és a belőle előállított olaj értékes. Mivel az olajtartalom és a termés jellemzői az éréssel változnak, az olívabogyót késő ősszel vagy télen gyűjtik be kézzel (egyébként a termés könnyen összenyomódna).

Az olívaolaj jelentős mennyiségű esszenciális telítetlen zsírsavat (70-80 % olajsav, 7-12 % linolsav), kis mennyiségben polifenolokat, tokoferolokat, szterolokat és számos aromás komponenst tartalmaz.

Az olajat a termés hideg-úti préselésével nyerik. Az olívabogyókat péppé őrlik, préselik, majd a préselt olajat ülepitéssel vagy centrifugálással tisztítják. Az összezúzott gyümölcshúst egy vízszintes dekanterben is elválaszthatják, az olajat mosóvíz hozzáadása után újra centrifugálják. Az olajpogácsa 45% olajat tartalmaz. Lehetőség van olyan gép alkalmazására, ami a húst a magtól elválasztja. Ekkor a bogyómaradék 20-25% zsírt tartalmaz. Az olajpogácsában visszamaradó (reziduális) olaj más növényi olajokhoz hasonlóan hexánnal folyadékfolyadék extrakció segítségével kinyerhető, majd finomítás után fogyasztásra alkalmas.

Az „Extra Virgin” olívaolaj a legjobb minőségű olaj, amit a magokból hő és kémiai oldószerek használata nélkül hidegúti préseléssel állítanak elő. A finomítás nélküli „extra virgin” és „virgin” olíva olajok nagyon egészségesek, és a konyhai használat mellett napjainkban egészségügyi jótékony hatásuknak köszönhetően egyre értékesebbé váltak, különösen a szívérrendszeri betegségek megelőzésénél. Az olajhozam növelésére alkalmazhatnak melegúti préselést és kémiai oldószereket, melyek azonban az olaj minőségét nagymértékben befolyásolják.

A 16. és 17. századi füveskönyvekben az éretlen terméseket étvágyjavító és emésztést elősegítő szerként említik. A maghéjból nyert olaj fogyasztásával csökken a gyomorszekréció, ezért savtúltermelődéses egyéneknél nagyon jótékony hatású. Fedő és ingerhatást távoltartó réteget képez a bőrfelületén, ezért külsőlegesen szúrás vagy égés kezelésében, vagy híg kenőcs vivőanyagaként használható. Gátolja a párologtatást, a vízvesztést, lágyítja a bőrt.

3.3.2.2 Előzmények

A préseléssel kapott olaj savtalanítását jelenleg fizikai (magas hőmérsékleten végzett vízgőz -desztilláció) vagy kémiai (lúgos közömbösítés) eljárás segítségével végzik, ami megváltoztathatja az olaj érzékszervi sajátosságát.

Többen javasolják az olívaolajok savtalanítására a szuperkritikus extrakció műveletét, mint potenciális környezetkímélő, alternatív technikát [162-164]. A szuperkritikus CO₂-dal végzett savtalanítás lehetősége azon alapul, hogy a CO₂ az extrakció kezdetén szelektíven oldja a szabad zsírsavakat. Brunetti et al. [165] igazolták, hogy a CO₂-dal extrahált olívaolaj szabad zsírsav tartalma olajsavra vonatkoztatva 200 bar nyomáson és 40 °C hőmérsékleten a kezdeti 29,3%-ról 21,4%-ra, míg 200 bar és 50 °C hőmérséklet paraméterek mellett 21,9%-ra csökkent. Carmelo et al. [166] meghatározták az olívaolaj szuperkritikus extrakcióval történő savtalanításához szükséges optimális műveleti paramétereket. Az olívaolaj - CO₂ többkomponensű rendszere előzetesen kimért termodinamikai és anyagátadási adatait használták fel egy ajánlott szuperkritikus egység méretnöveléséhez

Több szerző vizsgálta a szuperkritikus fluid extrakció, mint alternatív módszer lehetőségét a préselt bogyómaradék olajának kinyerésére [167-168]. Esquivel és Bernardo-Gil [169] a módszer megvalósíthatóságát tanulmányozták. Munkájukban meghatározták a különböző extrakciós körülmények ($P_E=120,150,180$ bar, $T_E=35,40,45$ °C) között kapott olajok savasságát és zsírsavösszetételét. Lucas et al. [170] az extrakciós nyomás, hőmérséklet és részecskeméret hatását mérték az extrakciós kihozatalra. Megállapították, hogy az extrakció sebessége jelentősen nőtt, amikor 150 bar helyett 350 bar nyomáson végezték az extrakciót. Az anyagátadási folyamatot a hőmérséklet 40 °C-ról 80 °C-ra történő növelése, illetve a részecskeméret csökkentése (550 µm helyett 170 µm) ugyancsak javította. A kísérleti eredményekre a növényi anyagok extrakciós viselkedését leíró, irodalomban javasolt modelleket (hot-ball, Sovová model) illesztették. A legjobb illeszkedést a Sovovámodell alkalmazásakor kapták. Ez megerősítette, hogy az olíva bogyó maradékának extrakciós viselkedése a nem egységes modellel magyarázható, amelyben a szilárd anyagokat nem egységes szerkezetű és eloszlású részecskékkel közelítik.

Tokoferolokban dús frakciót állítottak elő Ibanez et al. az olíva bogyó maradékának félüzemi méretű szuperkritikus extrakciójával, majd a termékek két egymást követő frakcionálásával [171]. A tanulmányozott bogyómaradék az antioxidánsok természetes forrásának tekinthető, mivel a kivonatok tekintélyes tokoferol koncentrációval rendelkeztek.

IV. ANYAGOK ÉS VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

4.1 *Előkísérletek*

4.1.1 *Vízgőz-desztilláció*

A drogok illóolaj tartalmát a VII. Magyar Gyógyszerkönyv [172] által előírt módosított készülékkel végeztem. Az illóolaj tartalmat (ml) 100 g száraz növényi anyagra vonatkoztatva adtam meg.

4.1.2 *Soxhlet-extrakció*

A Soxhlet-extrakciót a VII. Magyar Gyógyszerkönyv [172] által előírt készülékkel végeztem. A kivonat mennyiségét (g) 100 g száraz növényi anyagra vonatkoztatva adtam meg.

4.1.3 *Szárítási veszteség meghatározása*

A növényi anyagok szárítási veszteségének meghatározását 110 °C-os szárítószekrényben végeztem (súlyállandóságig szárítva). A szárítási veszteséget (g) 100 g bemért növényi anyagra vonatkoztatva adtam meg.

4.1.4 *Részecskeméret-eloszlás meghatározása*

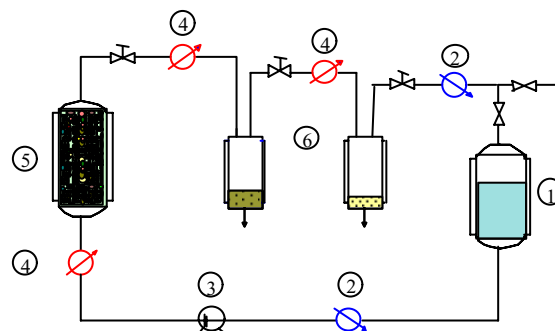
A megfelelően előkészített növényi anyagot különböző lyukátmérőjű (0,2 - 0,4 - 0,63 - 0,8 - 1,4 - 2 mm) szitákat tartalmazó szitasoron, állandó rezgési intenzitású rázatással választottam el (szitálási időtartam: kb. 20 min). A különböző frakciók tömegét tömegméréssel határoztam meg. A növényi mátrixban fellelhető részecskeméreték eloszlását a sziták lyukméretének függvényében adtam meg.

4.2 *A félüzemi szuperkritikus CO₂ extraktor*

A félüzemi méretű extraktor a 10. ábrán látható. Az extraktor szilárd anyag vagy folyadék szakaszos extrakciójára alkalmas. A nagynyomású extraktor maximális üzemi paraméterei 500 bar és 200 C°. Az extrakciós edény 5 liter térfogatú saválló acél tartály.

A szuperkritikus oldószerként használt szén-dioxid folyékony halmazállapotban (kb. 60 - 65 bar nyomáson), a kereskedelmi forgalomban lévő palackokban, állt a rendelkezésemre.

A növényi anyagot minden esetben megfelelően előkészítettem (aprítás, őrlés) az extrakcióhoz, majd az extraktor henger alakú töltőtartó betétcsövébe helyeztem. A nyomá szabályozókon és termosztátokon beállítottam a kívánt extrakciós és szeparációs nyomás- és hőmérséklet értékeket. Az oldószertároló tartályból az oldószert a nagynyomású szivattyú szállította az extraktorba. A



1 – CO₂ tartály, 2 – hűtő, 3 – nagynyomású szivattyú, 4 – fűtő, 5 – extraktor, 6 - szeparátorok

10. ábra. A félüzemi szuperkritikus extrakciós készülék folyamatábrája

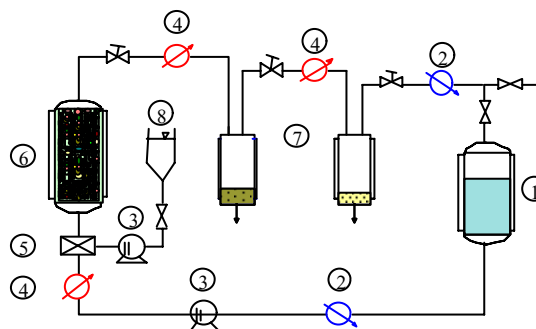
nagynyomású szivattyú és az extraktor előtt elhelyezett fűtőberendezés az oldószert fluid állapotúvá alakította. A fluid oldószert a szilárd anyagágon végighaladva az extraktorban beállított nyomás- és hőmérséklet paraméterek mellett oldotta az oldható komponenseket.

Az extraktorból átvonó oldat nyomáscsökkentő szelepen keresztül az első, majd újabb nyomáscsökkentés után a második szeparátorba jut. A szeparátorokban beállított hőmérséklet és nyomás értékeken az oldott komponensek az oldószertől kiválnak és a szeparátor alján összegyűlnek. Zárt rendszerű üzemmód esetén a második szeparátorból kikerülő oldószergőz egy nyomáscsökkentő szelepen és kondenzátoron keresztül cseppfolyósítva visszafolyt az oldószertároló tartályba. A regenerált oldószert a kiindulási anyag teljes kimerítéséig keringtettük a rendszerben. Az extrakció befejezésekor a készüléket nyomásmentesítettük és az extraktort és a szeparátorokat kiürítettük.

Az extrakcióhoz felhasznált oldószert tömegáramát digitális kijelzővel ellátott áramlásmérő jelezte. A gázóra indulásától számítva bizonyos időközönként rögzítettem az extraktor és a szeparátorok nyomását és hőmérsékletét, az áramlásmérő adatait (átáramlott CO₂ tömegárama, extrakciós idő, sűrűség, össztömeg). Az extrakció során a szeparátorokból bizonyos időközönként mintavételezés történt. Az extrakcióhoz bemért és az extrakció után visszamért növényi anyag, illetve a szeparátorokban gyűjtött kivonatok tömegének ismeretében meghatároztam az extrakció anyagmérlegének hibáját.

Az extrakció és szeparáció paramétereit az oldani kívánt anyag oldékonysága szabja meg. Ha az anyag oldékonysága nem változik élesen a nyomás csökkentésével, a szeparátorban nagyon alacsony nyomást kell biztosítani ahhoz, hogy az oldószert tisztán visszanyerhessük. A kivonatok frakcionálását az extrakciós lépcsők nyomásának fokozatos növelésével (lépcsőzetes kimerítés), illetve az extraktor után látható két szeparátor nyomásának csökkentésével (frakcionált szeparálás) hajtottam végre.

Egy másik nagy-nyomású szivattyúval (3) a szuperkritikus oldószerhez segédoldószert (entrainer) keverhető (11. ábra). Az oldószert az extraktor előtt elhelyezett töltött oszlopban kell hozzáadni a szén-dioxidhoz, így az extraktorba szuperkritikus állapotú oldószerkeverék lép be.

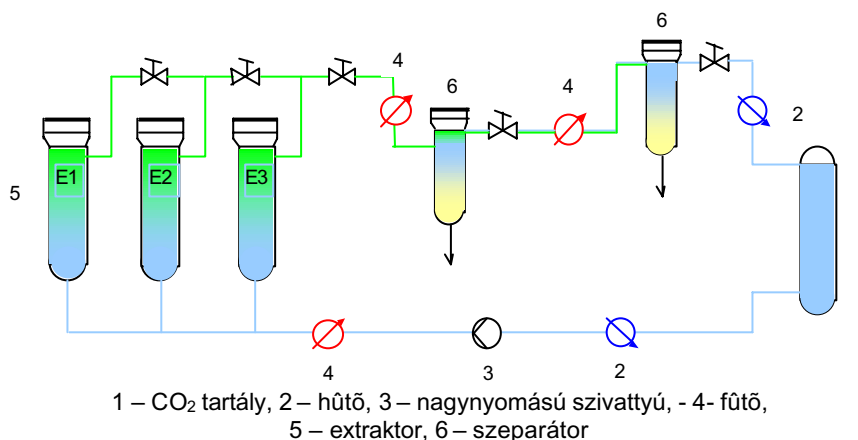


1 – CO₂ tartály, 2 – hűtő, 3 – nagynyomású szivattyú, 4 – fűtő, 5 – keverő, 6 – extraktor, 7 – szeparátorok, 8 – etanol tartály

11. ábra. Entrainer adagolóval módosított félüzemi extrakciós készülék

4.3 A kisüzemi méretű szuperkritikus CO₂ extraktor

A kisüzemi méretű szuperkritikus extrakciós méréseket a NATEX telephelyén (Ternitz, Ausztria) végeztem. A többfokozatú extraktor folyamatábrája a 12. ábrán látható. A NATEX extrakciós egység maximális működési nyomása 250 bar volt.



1 – CO₂ tartály, 2 – hűtő, 3 – nagynyomású szivattyú, 4 – fűtő, 5 – extraktor, 6 – szeparátor

12. ábra. A kisüzemi szuperkritikus extrakciós készülék folyamatábrája

Az extrakciós állomás három darab egyenként 35 liter térfogatú, kaszkád konfigurációban összekapcsolt extraktor edényből állt (E1-E3). Az extraktorok használhatók párhuzamos és sorbakötött üzemmódban is. Az extrakciós kísérletekhez az E2 és E3 jelzésű extraktor edényt használtam. A két extraktor edénnyel kvázi-folytonos üzemmód valósítható meg: amíg az egyik extraktor üzemelt, a másikat előkészíttem a következő extrakcióhoz, így miután az egyik extrakciót befejeződött, a már előkészített extraktorral a következő extrakció azonnal indítható volt.

A szivattyú visszatartotta a folyékony CO₂-ot a kondenzátorból, mindaddig, amíg nyomását a kívánt értékre növelte. Az oldószer hőmérséklete és nedvesség tartalma (amennyiben szükség van rá) a 4 jelzésű hőcserélővel állítható be. Ezután a CO₂ oldószert a szivattyú az E3 extraktorba szállította, ahol a CO₂ a betöltött növényi anyagból kivonta az oldható anyagokat. A szeparátor után elhelyezett nyomáscsökkentő szelep a nyomást 50-60 bar-ra csökkentette, ami a CO₂ részleges elpárolgását eredményezte. A fal fűtésének köszönhetően azonban a CO₂-ot teljes mértékben eltávolítottam az extrakt mellől. Az extrakt a csökkent oldékonyságnak köszönhetően kivált a szeparátorban, és az edény alján összegyűlt. A gáz állapotú CO₂ oldott anyagot már nem tartalmazott, kondenzátoron keresztül az oldószertároló edénybe folyt, és visszakerült a körfolyamatba. Az extrakció idejét kísérletileg határoztam meg.

4.4 A kísérleti munkákhoz felhasznált anyagok

4.4.1 Növényi anyagok és előkészítésük

Görög zsálya: szárított levéldrog (származás: kereskedelem). Az SFE vizsgálatokhoz a drogot darálással készítettem elő. A vízgőz-desztillációhoz és az oldószeres Soxhlet-extrakciókhoz a drogot darálás nélkül használtam fel.

Muskotályzsálya: frissen vágott virágzati tengely (származás: MTA Ökológiai és Botanikai Kutató Intézet, Vácrátót). A friss herbát aprítással készítettem elő az SFE kísérlethez és a vízgőz-desztillációhoz.

Körömvirág: szárított drogok (A, B és C minta – származás: kereskedelem). A teljes virágzat során gyűjtött drogot (A és B minta) darálás nélkül, a bimbós vagy félig kinyílt virágzatú drogot (C minta) darálással készítettem elő a vizsgálatokhoz.

Őszi margitvirág: szárított drogok (A, B, D és E minta – származás: kereskedelem, C minta – származás: Soroksári Botanikus Kert). Minden vizsgálathoz darált növényi anyagot használtam.

Kukoricacsíra: nedves keményítőgyártásból beszerzett anyag (származás: kereskedelem). Valamennyi extrakciós kísérlethez darálással készítettem elő. (Felhasználásig 0-5 °C hőmérsékleten tárolva.)

Olíwabogyó: nedves és száraz olíwabogyó (származás: Thessaloniki (Görögország)). A kísérletekhez darált és darálás nélküli mintákat használtam fel.

4.4.2 Oldószerek

CO ₂ :	95-96 m/m% tisztaságú (származás: Linde Répcelak, Messer Griesheim Hungária Kft., Budapest).
Etil-alkohol:	96 m/m% tisztaságú (származás: Reanal Finomvegyszergyár Kft., Budapest).
n-Hexán:	analitikai tisztaságú (származás: Reanal Finomvegyszergyár Kft., Budapest).

4.5 Analitikai módszerek

4.5.1 Illékony komponensek vizsgálata

4.5.1.1 Görög zsálya és muskotályzsálya

Az olajmintákat GC és GC/MS módszerekkel vizsgáltam. Az elemzésekhez 50 µl vizsgálandó olajat 1500 µl hexánban feloldottam, majd az oldatból 25 µl-t kivéve továbbhígítottam 1500 µl hexánban.

A gázkromatográfiás vizsgálatokat JEOL gázkromatográfval végeztem (kolonna: HP-1 módosított szilikagél kapilláris, 25 m x 0,2 mm, 0,25 µm filmvastagság). A detektáláshoz FID detektort használtam. Hőmérsékletprogram: 60 °C (6 min), 60 – 100 °C (5 °C/min), 100 – 230 °C (12 °C/min) és 230 °C (5 min).

A GC/MS vizsgálatokat egy 7673 automata mintaadagolóval és 5989A MS-sel ellátott HP 5890 Series II gázkromatográfval végeztem (kolonna: HP-5 módosított szilikagél kapilláris, 15 m x 0,25 mm, 0,25 µm filmvastagság). Hőmérsékletprogram: 40 °C (4 min), 40 – 80 °C (15 °C/min), 80 °C (1 min), 80 – 130 °C (5 °C/min). Az injektor hőmérséklete 250 °C volt. A komponensek azonosítását a Wiley 138K Mass Spectral Database (1990) és NIST/EPA/MSDC 54K Mass Spectral Database (1990) könyvtárak tömegspektrumainak keresésével végeztem el. A komponensek azonosítását hiteles standard-ek retenciós idejének összehasonlításával igazoltam.

4.5.1.2 Körömvirág és őszi margitvirág

Az illékony komponensekben gazdag CO₂-os kivonatokat és az illóolajat vékonyrétegekromatográfiával és gázkromatográfiával tanulmányoztam.

A vizsgálati minták elkészítéséhez 100 mg anyagot 1-2 ml kloroformban oldottam. A VRK-hoz Kieselgel GF₂₅₄ réteglapokat használtam. A vizsgálatokat benzol : etil-acetát (95 : 5, V/V) vagy n-hexán : etil-acetát (80 : 20, V/V) kifejlesztő rendszerekben végeztem el. A kromatogramokat kénsavas etanosos vanillin-oldattal [173] hívtam elő, majd a foltokat normál fényviszonyok között szemléltem.

Az illékony komponensek azonosítására FID detektorral ellátott FISIONS GC 8000 gázkromatográfot használtam (stacioner fázis: OB 1701). Hőmérsékletprogram: 60 – 230 °C (8 °C/min), 230 °C izoterm (5 min). Nitrogén vivőgáz áramlási sebessége 6-8 ml/min. Az injektor hőmérséklete 200 °C. Az előkészített mintákból (100-200 µl kivonat hígítása 1200 µl hexánban) 2-3 µl-t injektáltam a készülékbe. Injektálási splitless: 10 s. A komponensek azonosítását belső standard hozzáadásával és ismert retenciós idő értékek alapján végeztem.

4.5.2 Nem illékony komponensek vizsgálata

4.5.2.1 Körömvirág

A kivonatokban jelenlévő nem illékony terpének és szterolok vizsgálatához közepes nyomású folyadék kromatográfiát (MPLC) végeztem egy szilikagéllal töltött Lobar Column B (Merck) kolonnán. A vizsgálati minták előkészítéséhez 100 mg anyagot 1-2 ml kloroformban oldottam. Kifejlesztő rendszerként n-hexán : etil-acetát (80 : 20, V/V) oldószerkeletet használtam. A triterpén észterek savas hidrolízisét 5 % kénsavat tartalmazó metanolban hajtottam végre (100 °C, 120 min), majd a reakcióelegyet n-hexánnal extraháltam. A közepes nyomású folyadék kromatográfia frakcióit, az SFE kivonatok oldatait és azok savas hidrolízis és elszappanosítás után kapott reakciótermékeit VRK-val tanulmányoztam (Silicagel GF₂₅₄ réteglapok, kifejlesztő rendszer: n-hexán : etil-acetát (80 : 20, V/V) oldószerkelet). Előhíváshoz ánizsaldehid – kénsav elegyet használtam (származékképzés után normál fény detektálás).

A triterpén észterek elszappanosításához 100 mg kivonatot 5 %-os KOH-dal főztem (100 °C, 120 min). A reakcióelegyet n-hexánnal (5 ml) extraháltam. Shimadzu CS-930 denzitométer ($\lambda = 520$ és 660 nm) használatával mennyiségi becslést adtam a faradiol monoészter elszappanosítása után keletkező szabad faradiolra. Standard-ként β -amirint használtam. GC, GC/MS és NMR módszereket használtam a szabad faradiol azonosítására.

4.5.2.2 Őszi margitvirág

A kivonatokban lévő jellemző szeszkviterpén- γ -laktonokat VRK-val és IR spektroszkópiával azonosítottam. A VRK-t a különböző minták gyors összehasonlítására és a partenolid (fő szeszkviterpén- γ -lakton) azonosítására használtam. A vizsgálati minták elkészítéséhez 100 mg anyagot 2 ml kloroformban oldottam. A VRK-hoz Kieselgel GF₂₅₄ réteglapokat használtam, a vizsgálatokat benzol : n-hexán : acetonitril (30 : 21 : 15, V/V) kifejlesztő rendszerekben végeztem el. A kromatogramokat kénsavas etanosos vanillin-oldattal [173] hívtam elő, majd a foltokat normál fényviszonyok között szemléltem.

Az IR spektroszkópiás vizsgálatokat egy Specord M 80 (Carl Zeiss, Jena) spektrofotométerrel végeztem el folyadékküvetta technika segítségével. A kloroformban oldott mintákat (100 mg anyag 12 ml kloroformban) 0,214 nm úthosszúságú cellába tettem és összehasonlító tiszta oldatként kloroformot használtam. 50-80 mg/ml partenolidot tartalmazó oldat volt a standard oldat. A fényelnyelést az 1745-1800 1/cm-es hullámhossz tartományban tanulmányoztam.

A partenolid mennyiségi meghatározását VRK-denzitometria és HPLC technikák segítségével végeztem. A denzitometriás mérések egy Shimadzu CS-930 nagysebességű scanner segítségével történtek a réteglapokon meghatározott színes foltok abszorpciós maximumánál ($\lambda_{\max} = 590$ nm). 10 ml térfogatú őszi margitvirág kivonatot egy HP 1084 B kromatográfyon (10 mm RP8, no. 2970 oszlop) lefutattam. Eluensként acetonitrilt (A fázis) és 0,05 mólos KH_2PO_4 – acetonitril 8:2 arányú elegyét (B fázis) használtam. A komponenseket lineáris oldószergradiens segítségével elválasztottam (70 % B-ről és 30 % A-ról 40 % B-re és 60 % A-ra változtatva) 8-10 min múlva. A partenolid meghatározását $\lambda = 230$ nm hullámhosszon végeztem. Standard oldatként metanosos partenolidot használtam (3 mg partenolid 2 ml metanolban oldva).

4.5.3 Zsíros olajok és visszamaradó anyagok vizsgálata

4.5.3.1 Kukoricacsíra olaj, őrlemények, izolátumok

A kukoricacsíra olaj érzékszervi tulajdonságait képzett bírálók vizsgálták. A zsírsavösszetétel meghatározását kapilláris gázkromatográfiás módszerrel végeztem a IUPAC 2.032 módszer szerint.

A kukoricacsíraolaj foszfolipid tartalmának meghatározását a teszt adag begyűjtése után kapott foszfo-vanado-molibdén komplex sárga színének meghatározásán alapul (IUPAC 2.421 módszer).

Módosított turbidimetriás módszerrel mértem az emulgáló aktivitás mutatóját [160], az emulzió stabilitás mutatóját vezetőképesség mérésével határoztam meg [174]. A

habzási aktivitást és a habstabilitást ugyancsak a vezetőképesség mérésével határoztam meg: a levegőztetés után azonnal mértem a habzási képességet (c_0), és mértem a hab összeesésekor bekövetkező vezetőképesség változását (hab stabilitás: $c_0 \cdot t / c$ (min)) [161]. Mértem továbbá az őrlmények és izolátumok víz és olajmegkötő képességét (g víz vagy g olaj/100 g minta), amit a minta tömegének 30 min alatt bekövetkező tömegváltozásával fejeztem ki.

4.5.3.2 Olívbogyó

A mintákat szuperkritikus fázisú kromatográfia (SFC), nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC) és gázkromatográfia (GC) segítségével analizáltam.

A szuperkritikus fázisú kromatográfias méréseket egy Gilson Series SF3™ kromatográf segítségével végeztem (töltött oszlop (Keystone), 150 mm, 4,6 mm ID, részecskeméret 5 μm , pórusméret 30 nm) alkalmazásával. Az oszlopra 5 : 1 V/V% izopropanolos mintaoldatot injektáltam. A kemence hőmérséklete: 80 °C, nyomásprogram: $t = 0$ min $P_E = 150$ bar, $t = 12$ min $P_E = 300$ bar, $t = 20$ min $P_E = 150$ bar volt. A Gilson 119 UV-VIS detektorban $\lambda = 210$ nm hullámhosszon mértem. Az összes CO_2 , valamint a segédoldószerként használt izopropanol (2 V/V%) áramlási sebessége 1 ml/min volt. A komponensek azonosításához különböző 99 %-os tisztaságú mono-, di- és triglicerid anyagokat (Larodan, Fine Chemicals) használtam.

Az α -tokoferol tartalmát (mg/g) HPLC módszerrel mértem. Töltött kolonnával (MZ-Analysentechnik, 250 mm, 4 mm ID, 5 μm) ellátott Shimadzu LC-7A folyadékkromatográfival végeztem el a vizsgálatokat. Eluensként etil-alkohol és víz 98 : 2 (V/V%) arányú elegyét használtam, az eluens áramlási sebessége 1 ml/min volt. Az α -tokoferol meghatározását $\lambda = 294$ nm hullámhosszon végeztem (Shimadzu SPD-7A UV-VIS detektor). Standard anyagként az Aldrich-től beszerezhető 97 % tisztaságú α -tokoferolt használtam.

Az olajminták szkvalén tartalmát (mg/g) gázkromatográfias vizsgálat segítségével határoztam meg. A méréseket FID detektorral ellátott Carlo ERBA 6000 VEGA Series 2 típusú gázkromatográfyon végeztem, ami kapilláris kolonnával (J.W. Scientific DB™-1, 300 mm, 0,32 mm ID, 0,25 μm film) volt ellátva. A hélium vivőgáz áramlási sebessége 2 ml/min volt. Felfűtési hőmérséklet: 270 °C, detektor hőmérséklete: 320 °C, injektálás hőmérséklete: 320 °C volt. Standard anyagként 97 %-os tisztaságú szkvalént (ALDRICH) használtam.

V. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

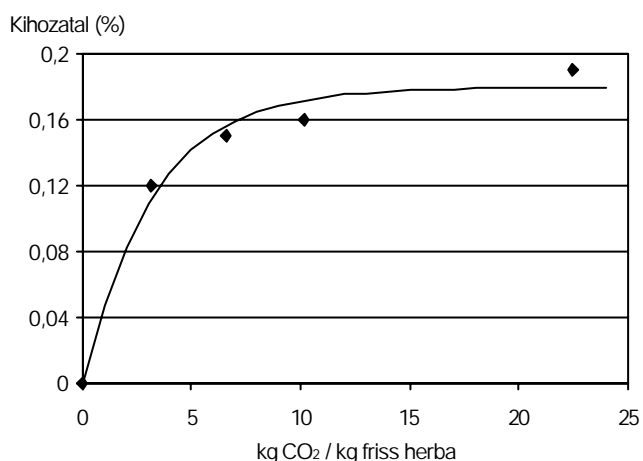
5.1 Illóolajos növények

5.1.1 Muskotályzsálya

A frissen vágott muskotályzsálya virágzatból a begyűjtést követő 3 órán belül vízgőz-desztillációval és szuperkritikus CO₂ extrakcióval növényi kivonatokat állítottam elő.

5.1.1.1 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

A szuperkritikus CO₂ extrakciót 100 bar nyomáson és 40 °C hőmérsékleten hajtottam végre (13. ábra). A kísérlet célja az volt, hogy a herbából illóolajban dús frakciót állítsak elő. A szeparátorban 40 bar nyomáson és 20-30°C hőmérsékleten gyűjtöttem össze a terméket. A kísérletben kb. 23 kg CO₂/kg friss herba mennyiségű oldószert használtam fel, mellyel 0,19 % (g extrakt/100 g friss herba) olajat nyertem. A koextrahálódott vizet (1,76%) fizikai úton választottam el az olaj mellől. A mérési pontokhoz az extrakciós hozam görbe illesztése az 5.4 fejezetben leírt modell alapján történt. Ugyanígy a modell paraméterekkel számított görbéket adom meg a többi növénynél is.



13. ábra. Muskotályzsálya extrakciója ($P_E=100$ bar, $T_E=40$ °C)

5.1.1.2 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása

A friss herbából vízgőz-desztillációval és szuperkritikus extrakcióval hasonló hozamot értem el (vígőz-desztillációval: 0,11 ml olaj/100 g friss herba, CO₂-os extrakcióval: 0,19 g extrakt/100 g friss herba).

A szuperkritikus extrakcióval kapott termékek megjelenésükben is különböztek a desztillációs olajtól. A CO₂-os kivonás első frakciója világossárga színű, illóolajban dús, kissé zsíros anyag volt. Az extrakció előrehaladtával a kivonat sötétebb színűvé, ragacsos természetűvé vált. A desztillációval halványsárga színű, kellemes illatú olajat kaptam.

5.1.1.3 Analitikai eredmény

Az illóolajat és az illóolajban dús CO₂-os kivonatot GC és GC-MS módszerekkel analizáltam. A kivonatokban 19 komponenst azonosítottam (3. táblázat).

3. táblázat. Muskotályzsályaolajok GC terület%-os összetétele
(VD: illóolaj, SFE: CO₂ kivonat)

Komponens	VD	SFE
limonén	ny	ny
mircén	1,1	1,0
p-cimén	1,5	ny
linalool	14,9	0,9
α -terpineol	6,0	-
linalil-acetát	10,3	8,2
neril-acetát	2,7	0,2
geranil-acetát	5,5	0,5
terpinil-acetát	tr	0,3
β -kariofillén	0,2	0,1
germakrén-D	0,2	0,2
manoil-oxid	2,8	3,6
13-epimanol	5,7	3,2
13(16),14-labdadién-8-ol	-	3,0
dokozán	3,2	1,2
szkláreol	-	49,9
trikoán	4,0	2,7
tetrakoán	4,7	2,5
hexatriakontán	7,4	5,5

ny < 0.1 %

A két termék összetételében az alábbi jelentős különbségeket találtam:

- a CO₂-os kivonatban nagyobb az összes monoterpén-észter – összes monoterpén-alkohol arány (10,22), mint a vízgőz-desztillációval kapott illóolajban (0,89),
- a CO₂-os kivonatban a muskotályzsálya-olaj minőségét meghatározó linalil-acetát : linalool arány jóval nagyobb, kb. 13-szorosa az illóolajban meghatározható arálynak,
- a CO₂-os olaj nem tartalmaz α -terpineolt,
- a vizsgált kísérleti körülmények között a CO₂-os kivonat jelentős %-ban tartalmazott szkláreolt.

Szuperkritikus CO₂-dal tehát a vizsgálati körülmények között igen jó minőségű, illóolajban dús muskotályzsálya kivonat állítható elő. A művelet során valamennyi növényi összetevőt kíméletes, szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten nyerhető ki. A CO₂-os kivonatra jellemző a magas észterarány és a nagy %-os szkláreol tartalom (szkláreolhozam: 0,32 g szkláreol/100 g friss herba).

Az illóolajra jellemző magas α -terpineol tartalom és kis linalil-acetát : linalool arány a vízgőz-desztilláció során bekövetkező hőbomlás és hidrolízis következménye.

5.1.2 Görög zsálya

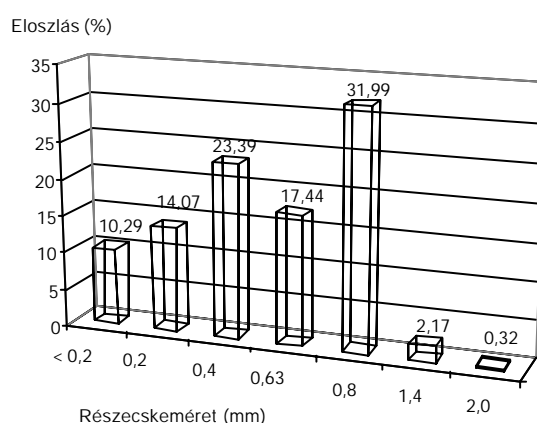
5.1.2.1 Előkísérletek

A kísérleti munkákhoz felhasznált szárított levéldrog (*Salviae trilobae folium*) szárítási vesztesége 9,46 % volt. A vízgőz-desztillációhoz és a hexános Soxhlet-extrakcióhoz a morzsolt leveleket használtam fel.

5.1.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

A vizsgálatokhoz a szárított zsályaleveleket közvetlenül az extrakció előtt megdaráltam. A mintára jellemző részecskeméret eloszlás a 14. ábrán látható.

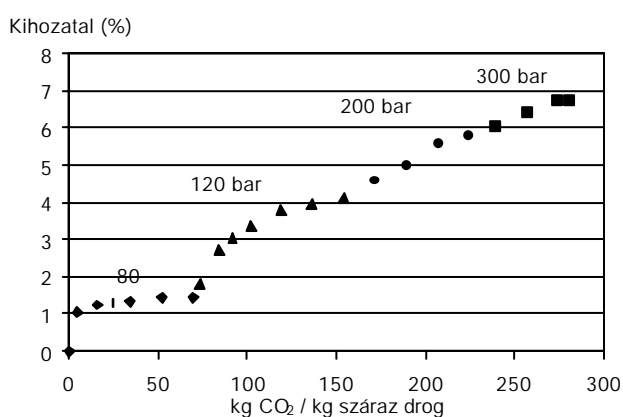
A szuperkritikus extrakciós kísérletek beállításait a 4. táblázat tartalmazza. A CO₂-ban oldható komponenseket az extrakciós nyomás lépcsőzetes növelésével (15. ábra), valamint a szeparációs nyomás változtatásával frakciókba gyűjtöttem (16. és 17. ábra).

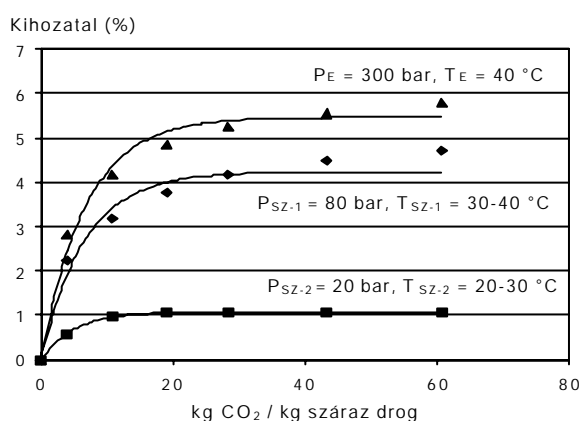


14. ábra. Görög zsálya drog részecskeméret eloszlása

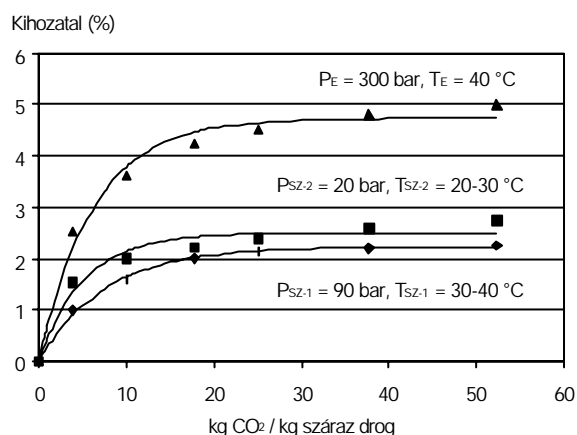
4. táblázat Görögzsálya extrakciójának és frakcionált szeparálásának paramétereit

Kís.	P _E (bar)	T _E (°C)	P _{SZ-1} (bar)	T _{SZ-1} (°C)	P _{SZ-2} (bar)	T _{SZ-2} (°C)
24.	300	40	80	30-40	20	20-30
25.	300	40	80	30-40	20	20-30
26.	300	40	90	30-40	20	20-30
27.	80	40	40	30-40	20	20-30
	120	40	40	30-40	20	20-30
	200	40	40	30-40	20	20-30
	300	40	40	30-40	20	20-30

15. ábra. Görög zsálya többlépcsős extrakciója (P_E = 80–120–200–300 bar, T_E = 40 °C)



16. ábra. Görög zsálya kivonat frakcionált szeparálása ($P_{SZ-1}=80$ bar, $P_{SZ-2}=20$ bar)



17. ábra. Görög zsálya kivonat frakcionált szeparálása ($P_{SZ-1}=90$ bar, $P_{SZ-2}=20$ bar)

5.1.2.2.1 A kivonatok frakcionálása

A kivonatokat az extrakciós lépcsők nyomásának, illetve a szeparátorok nyomásának változtatásával frakcionáltam.

Lépcsős kimerítésnél (15. ábra) az első lépésben (80 bar, 40 °C) világosbarna-sárgás színű, kellemes illatú olajat kaptam, ami a legillékonyabb komponenseket tartalmazta. 70 kg CO₂/kg száraz drog fajlagos CO₂ felhasználással 1,5% hozamot értem el. A szeparátorban az értékes olaj mellett jelentős mennyiségű víz (1,4%) gyűlt össze, amit az olajtól fizikai módszerrel választottam el. A második lépcső (120 bar, 40 °C) terméke mélyebb sárga színű, krémes tapintású, kellemes illatú volt. 120 bar nyomáson 66 kg CO₂/kg száraz drog fajlagos oldószerfelhasználásnál további 2,5% hozamot értem el. A szeparátorban megjelenő vizet fizikai úton elválasztottam a kivonat mellől. A harmadik lépcsőben (200 bar, 40 °C) ragacsos, sárgásbarna anyagot és barna port kaptam, melynek még mindig jellegzetes illata volt. 200 bar nyomáson 88 kg CO₂/kg száraz drog fajlagos CO₂ felhasználással a teljes hozam 1,8%-kal nőtt. A negyedik lépcsőben (300 bar, 40 °C) barnássárga színű port kaptam, kevés sötétbarna szilárd fényes szemcsével. 300 bar nyomáson 55 kg CO₂/kg száraz drog fajlagos oldószerfelhasználással már csak kismértékű hozamnövekedést (kb. 1 %) értem el, az extrakciót már nem érdemes tovább folytatni, a drogból az adott körülmények között jelentősebb értékes anyag már nem vonható ki. Az utolsó két extrakciós lépcsőben (200 bar, 300 bar) nem jelent meg víz a szeparátorban. Az egymás után alkalmazott növekvő extrakciós nyomás tehát nagymértékben meghatározta a kivonat minőségét és mennyiségét, mivel a nyomás növelésével az illékony komponensek mellett a kevésbé illékony összetevők egy része is oldhatóvá vált.

300 bar nyomáson és 40 °C hőmérsékleten elvégzett extrakcióval kapott kivonatot két egymással sorbakapcsolt szeparátorban frakcionáltam (5. táblázat). Két szeparációs beállítást vizsgáltam: az első szeparátorban 80 bar és 90 bar nyomást, a második szeparátorba mindkét esetben 20 bar nyomást állítottam be. Frakcionált szeparálásnál az első szeparátor nyomása határozta meg a frakciók mennyiségét. Amikor az első szeparátor nyomását nagyobbra választottam, akkor a második szeparátorban nagyobb mennyiségű kivonatot kaptam.

5. táblázat. Görög zsálya kivonat frakcionált szeparálása ($P_E=300$ bar, $T_E=40$ °C)

Kísérlet	P_{sz-1} (bar)	Kihozatal (%)	P_{sz-2} (bar)	Kihozatal (%)
25.	80	4,72	20	1,07
26.	90	2,29	20	2,78

Gazdasságossági szempontból a többlépcsős extrakció helyett kedvezőbb a frakcionált szeparáció. A többlépcsős extrakcióhoz hasonlóan a frakcionálásnál a szeparátorok nyomásának és hőmérsékletének megfelelő megválasztásával nemcsak a kivonatok mennyisége, hanem azok minősége, összetétele is tetszőlegesen befolyásolható, így az igénynek megfelelő minőségű termék (pl. illóolajban gazdag/szegény, bizonyos komponensekben gazdag/szegény) állítható elő. Ez az SFE nagy előnye az oldószeres extrakcióval szemben, ahol az oldószer nem szelektív, és a növényi anyagból csak egy adott összetételű termék állítható elő.

5.1.2.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása

A *Salvia fruticosa* levegőn szárított leveleiből vízgőz-desztillációval szalmasárga színű, kellemes illatú illóolajat nyertem, a levél illóolajhozama 1,98 ml/100 g száraz anyag volt. Hexános Soxhlet-extrakcióval sárgás-zöld színű anyagot kaptam, melynek mennyisége 6,87 g extrakt/100 g száraz anyag volt. Szuperkritikus extrakcióval kapott növényi kivonatok összes illóolajtartalma a vízgőzös hozamhoz képest némiképp alacsonyabb (a 24. kísérletben kb. 1,3 g olaj/100 g száraz drog) volt. Az első szeparátor nyomásának megválasztásával a második szeparátorban gyűjtött frakcióban az illóolajkomponensek mellett egyéb összetevők is kiváltak az oldószer mellől, ezért az illékony komponensek abban hígítva vannak jelen. Legnagyobb hozamot a lépcsős extrakcióval kaptam (6,74 g extrakt/100 g száraz drog).

5.1.2.4 Analitikai eredmények

Az illóolaj és a különböző extrakciós beállításoknál (25-27. kísérletek) kapott illékony komponensekben gazdag kivonatokat GC és GC-MS módszerekkel analizáltam (6. táblázat). A növényi kivonatokban 22 komponenst azonosítottam, melyeket a *Salvia fruticosa* illóolajában korábban már azonosítottak [93,112,116].

6. táblázat. Görög zsályaolajok GC terület%-os összetétele (VD: illóolaj, SFE: CO₂-os kivonat)

Komponens	VD	SFE		
		25	26	27
α -pinén	5,9	5,1	4,5	4,3
kámfén	3,8	3,0	2,7	2,6
β -pinén	4,4	3,6	3,2	3,2
mircén	3,2	2,7	2,2	2,6
1,8-cineol	38,9	39,2	37,1	33,1
linalool	0,1	0,1	0,1	0,2
α -tujon	5,4	4,3	4,0	4,8
β -tujon	3,4	2,6	2,4	2,8
kámfor	8,4	7,8	7,6	8,1
borneol	3,8	3,1	3,1	3,0
1-terpinén-4-ol	1,0	0,9	0,9	0,7
α -terpineol	4,9	3,9	4,0	3,7
linalil-acetát	0,5	1,0	1,0	1,3
bornil-acetát	2,0	1,7	1,8	2,1
terpinil-acetát	2,0	2,1	2,2	2,5
β -kariofillén	3,5	7,5	7,7	8,1
α -humulén	1,2	2,5	2,6	2,8
kariofillén-oxid	0,9	1,2	1,5	1,4
viridiflorol	1,5	1,5	2,0	1,5
humulén-epoxid II	0,5	0,6	0,7	0,8
kariofillenol II	0,7	0,6	0,8	0,5
13-epimanol*	0,6	2,6	4,8	1,6

Az illóolajban és a CO₂-os kivonatokban csak kisebb eltérések mutatkoztak az egyes vegyületeket és vegyületcsoportokat illetően.

Az illóolaj fő komponensei az 1,8-cineol (38,9%), kámfor (8,4%), α -terpineol (4,9%), α -pinén (5,9%), β -pinén (4,4%), α -tujon (5,4%) és β -tujon (3,4%) voltak.

A 80 bar nyomáson (27. kísérlet) elvégzett extrakcióval kapott termék a fő komponenseken (1,8-cineol (33,1%), kámfor (8,1%), α -pinén (4,3%), β -pinén (3,2%)) kívül nagyobb terület% β -kariofillént (8,1%) tartalmaz, mint az illóolaj (3,5%). Az illóolajban a monoterpén szénhidrogének mennyisége 17,3%, a CO₂-os kivonatban 12,7% volt. Az SFE termékben a monoterpén észterek össz mennyisége (5,9%) nagyobb volt, mint az illóolajban (4,5%), ugyanakkor a monoterpén alkohol mennyisége az illóolajban 9,7%, a CO₂-os kivonatban pedig 7,4% volt. Az SFE minta kétszer annyi szeszkviterpén szénhidrogént (10,9%) tartalmazott, mint az illóolaj (4,7%).

Frakcionált szeparálásnál az első szeparátor nyomása befolyásolta a frakció összetételét. A 80 bar nyomáson (25. kísérlet) kapott frakcióban nagyobb terület%-kal

vannak jelen az illékonyabb komponensek (monoterpén szénhidrogének, monoterpén-oxid), míg a kevésbé illó összetevők a 90 bar nyomáson (26. kísérlet) gyűjtött termékben fordulnak elő nagyobb terület%-kal (szeszkviterpének, szeszkviterpén-alkoholok). A monoterpén-alkoholok, -ketonok és észterek körülbelül ugyanakkora %-ban fordultak elő mindkét szeparációs termékben.

5.2 Nem illékony biológiailag aktív komponenseket tartalmazó növények

5.2.1 Körömvirág

5.2.1.1 Előkísérletek

A kísérleti munkákhoz felhasznált minták illóolaj tartalmát és szárítási veszteségét a 7. táblázatban adtam meg.

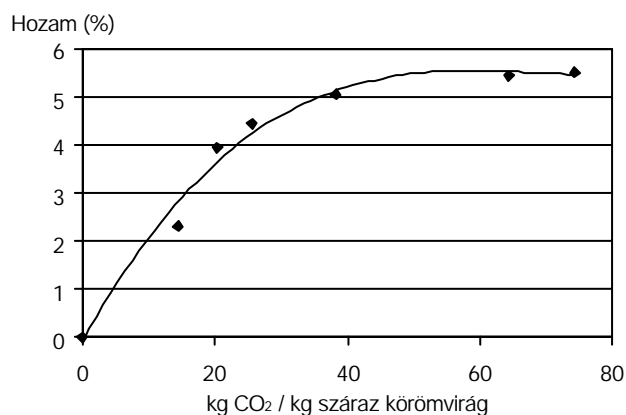
7. táblázat. A minták illóolajtartalma és szárítási vesztesége

Minta	Szezon	Illóolaj (ml/100 g)	Szárítási veszteség (%)
A	1996	0,13	14,48
B	1997	0,09	6,78
C	1997	0,07	10,49

5.2.1.2 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

Korábbi extrakciós kísérleteknél azt tapasztaltam, hogy az extrakció előtt nincs szükség a körömvirág őrlésére, mert a virágzat a CO₂ számára jól átjárható. A körömvirágot tehát előkészítés nélkül töltöttem be az extraktorba.

A 18. ábrán egy jellemző kinyerési görbe látható, amin a teljes extrakcióhoz tartozó hozam értékeket (g extrakt/g száraz körömvirág, %) az extraktoron áthaladó fajlagos oldószeráram (kg CO₂/kg száraz körömvirág) függvényében ábrázoltam. A hozam számításánál csak a vízmentes extrakt mennyiségét vettem figyelembe.



18. ábra. Körömvirág (A minta) extrakciója
(P_E = 450 bar, T_E = 60 °C)

5.2.1.2.1 A kísérleti terv

A kísérletek során az extraktor nyomásának és hőmérsékletének hatását vizsgáltam. Az extrakció hatékonyságának jellemzésére a kihozatal ($Y = \text{extrakt/száranyag, \%}$) használtam. A vizsgálatra egy 3^2 kísérleti tervet készítettem. A kísérlettervet egyszer hajtottam végre, 4 centrumbeli ismétléssel kiegészítve. A kísérleti terv másodfokú modell illesztésére alkalmas.

A 8. táblázatban láthatóak a vizsgált faktorok beállítási szintjei. A 12 extrakciós beállításhoz tartozó paramétereket és a kihozatal értékeket a 9. táblázat mutatja.

8. táblázat Körömvirág extrakciója: a 3^2 kísérleti terv faktorszintjeik

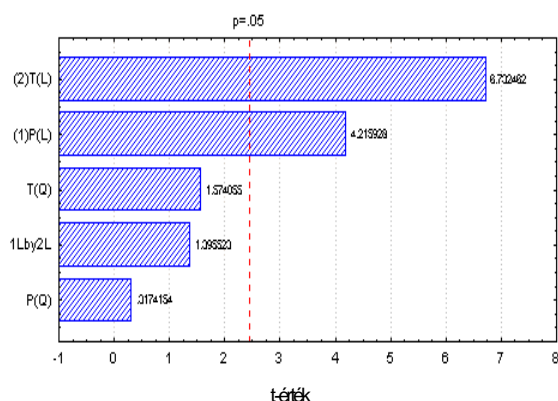
Faktor	Alsó szint	Centrum	Felső szint
Nyomás (bar)	250	350	450
Hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)	40	50	60

9. táblázat. A kísérleti terv szerinti extrakciós mérések eredményei (A minta)

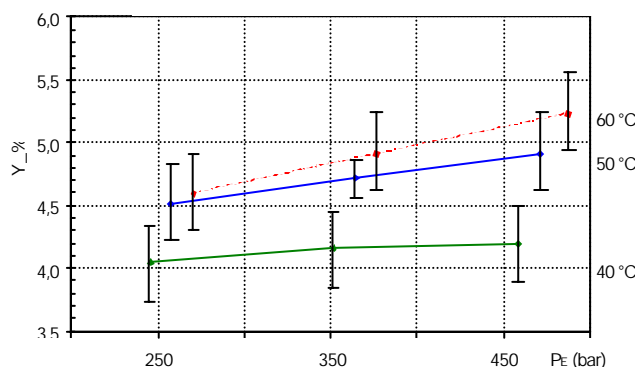
Kís.	P_E (bar)	T_E ($^{\circ}\text{C}$)	Kihozatal (%)
2	350	50	4,838
3	450	40	4,356
4	450	60	5,272
5	350	50	4,716
6	250	40	4,073
7	250	60	4,639
8	350	50	4,499
9	350	50	4,857
10	250	50	4,527
11	450	50	4,906
12	350	40	4,327
13	350	60	4,913

A tervet ANOVA módszerrel értékelve megállapítottam, hogy a kísérleti eredményekre illesztett másodfokú modell az F-próbastatisztika szerint adekvát a szokásos $\alpha = 0,05$ szignifikanciaszinten vizsgálva. A

vizsgálat szerint a hőmérséklet lineáris hatása szignifikáns, a nyomás lineáris hatása közel esik az általában alkalmazott szignifikancia szinthez. A hőmérséklet és nyomás négyzetes hatása, valamint a hőmérséklet és nyomás között fellépő kölcsönhatás nem szignifikáns (19., 20. ábra).



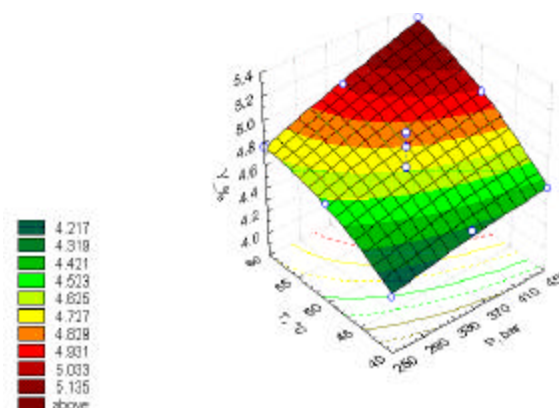
19. ábra A t-próba statisztika számított értékei (Pareto-diagram)



20. ábra. Nyomás és hőmérséklet hatása az extrakció hozamára

A 20. ábráról jól látszik, hogy a vizsgált faktorok között nincs kölcsönhatás, a különböző hőmérsékletekhez tartozó nyomáshatást bemutató vonalak közel párhuzamosak. A nyomás hozamra gyakorolt hatása 50 és 60 °C hőmérsékleten nagyon hasonló, és csak kismértékben különbözik 40 °C hőmérsékleten. A felső nyomás szinten (450 bar) a hőmérséklet növelése valamivel nagyobb mértékben növelte a hozamot, mint az alsó nyomás szinten (250 bar).

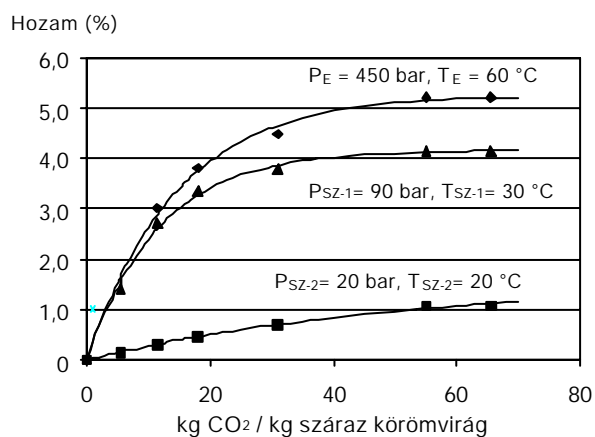
Az illesztett válaszfelület a nyomás és hőmérséklet kihozatalra gyakorolt hatását mutatja (21. ábra). Megállapítható, hogy magasabb extraktor nyomás és hőmérséklet növeli az extraktum mennyiségét. A vizsgált tartományban 450 bar és 60 °C extrakciós paramétereknél volt maximális a kihozatal.



21. ábra. A nyomás és hőmérséklet hatása a kihozatalra (O a kísérleti terv pontjait jelöli)

5.2.1.2.2 A kivonatok frakcionálása

Állandó extraktor nyomás (450 bar) mellett a drogból (A minta) kinyerhető komponenseket az extraktor után sorbakötött szeparátorok nyomásának változtatásával frakcionáltam (22. ábra). A frakcionált szeparálással különböző minőségű kivonatok állítottam elő. Az első szeparátorban nagyobb nyomáson (90 bar) narancssárga-barnássárga zsíros tapintású, kenőcsös anyagot, míg a második szeparátorban kisebb nyomáson (20 bar) az illékony komponensekben gazdagabb világossárga-barnássárga olajos anyagot kaptam.



22. ábra. Körömvirág kivonat frakcionált szétválasztása (A minta)

Egy másik módszerrel az oldható növényi anyagokat az extrakciós nyomás lépcsőzetes emelésével kívántam szétválasztani (B minta). Az extrakciót 60 °C

hőmérsékleten és 100 bar nyomáson kezdtem. Kb. két óra (126 perc) eltelte után is elhanyagolhatóan kevés (0,44 g) kivonatot kaptam. Mivel a kiindulási anyag kis illóolaj tartalommal rendelkezett, ezért 100 bar extraktor nyomás mellett illóolajban gazdag frakció nem sikerült előállítani. Az extrakciós nyomást növelésével ($P_E = 450$ bar) 6,4% hozamot értem el. A kapott termék narancssárgától barnás-vörössárgáig változó színű, ragadós volt.

5.2.1.2.3 Kivonatok előállítása továbbfelhasználási kísérletekhez

További alkalmazási vizsgálatokhoz az 5 dm³ térfogatú extraktorban, zárt rendszerű extrakcióval körömvirág kivonatot állítottam elő. Valamennyi extrakciós kísérletet 450 bar nyomáson és 60 °C hőmérsékleten hajtottam végre. A kísérleti eredményeket az 10. táblázat mutatja. Az extrakció során egyes kísérleteknél egymás utáni mintákat vettem (pl. 17/1-17/3).

10. táblázat. Körömvirág üzemszerű extrakciója a félüzemi készülékkel: termelési kísérletek

Kísérlet	P_E (bar)	T_E (°C)	Idő (min)	Felhasznált oldószer (kg CO ₂ /kg sz.a.)	Hozam (g extrakt/g sz.a., %)
*17/1	447-453	58-60	85	17,51	6,16
17/2			170	35,03	7,84
17/3			202	43,79	8,10
*18/1	448-453	58-61	168	36,10	8,46
18/2			253	54,15	9,73
*19/1	449-453	59-60	130	25,95	7,37
19/2			217	43,25	8,58
*20/1	448-453	58-60	207	44,09	8,42
**21/1	448-452	60-61	169	34,48	4,56
**22/1	448-452	58-61	89	16,10	7,61
22/2			174	32,21	9,33
22/3			261	48,31	10,34
22/4			344	64,41	11,07

* B minta – erősen sárga, kinyílt virágok

** C minta – erősen sárga, félig kinyílt virágok

A B mintát a körömvirág virágzati állapotába gyűjtötték be. A vizsgált B mintából átlagosan 8,4-8,6% kivonatot állítottam elő, amihez 40-45 kg CO₂/kg száraz körömvirág fajlagos oldószert használtam fel. Az extrakciós idő 200-220 min volt. 220 min után nem volt érdemes az extrakciót tovább folytatni, mivel a kapott kivonat túlságosan kevés volt ahhoz, hogy az extraktort gazdaságosan üzemeltethető lett volna.

A C mintát a körömvirág bimbós vagy korai virágzó állapotában gyűjtötték. Mivel a darálás nélküli mintából (21. kísérlet) kb. majdnem fele akkora hozamot értem csak el, mint a B mintából, elvégeztem egy kísérletet darálással előkészített mintából (22. kísérlet). A darálás következtében az extrakció sebessége, valamint az extrakciós hozam jelentősen megnőtt. A kísérlet eredménye alapján megállapítottam, hogy bimbós vagy

félig nyílt állapotú körömvirág minta esetében a növényi anyagot célszerű darálással előkészíteni az extrakcióhoz. A C minta esetében a 40-45 kg CO₂/kg száraz körömvirág fajlagos oldószer és a 200-220 min extrakciós idő ugyancsak gazdaságosnak tűnt. A C mintából átlagosan 9-10% kivonatot nyertem.

Az üzemszerű kísérletekben a kihozatal ingadozott, amihez a csővezetékekben létrejövő lerakódások is hozzájárulhattak. A végső kihozatal azt mutatja, hogy a CO₂ mennyisége és az extrakciós idő függ a vizsgált mintától. A felhasználási kísérletekhez összesen 270 g kivonatot állítottam elő.

5.2.1.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása

A vizsgált körömvirág minták illóolaj tartalma nagyon alacsony volt (0,07-0,13 ml/100 g száraz körömvirág). A szuperkritikus extrakcióval kapott kihozatal (5,27 %) összemérhető a hexános Soxhlet-extrakció kihozatalával (6,37 %). Az alkoholos Soxhlet-extrakcióval kb. 8-szor akkora hozamot (42,39 %) értem el, mint a CO₂-os extrakcióval. Az alkoholos kivonatban az aktív növényi hatóanyagok mellett jelentős mennyiségű egyéb anyag is jelen van. További felhasználáshoz el kell dönteni, hogy mennyire értékesek az alkoholban oldott anyagok.

5.2.1.4 A kisüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

A félüzemi méretű vizsgálatok eredményeit felhasználtam az előzetes kisüzemi mérések műveleti tervezéshez. Mivel a Natex egység maximális működési nyomása 250 bar volt, valamennyi extrakciós vizsgálatot ezen a nyomáson hajtottam végre a félüzemi készüléknél használt 450 bar helyett. Egy 35 L-es extraktorba 7-8 kg darált drogot töltöttem. A CO₂ áramlási sebessége 90-100 kg/h volt. Az extrakciós berendezés egységeit automata szabályozó rendszer működtette. A kisüzemi termelési kísérletek eredményeit a 11. táblázatban foglaltam össze.

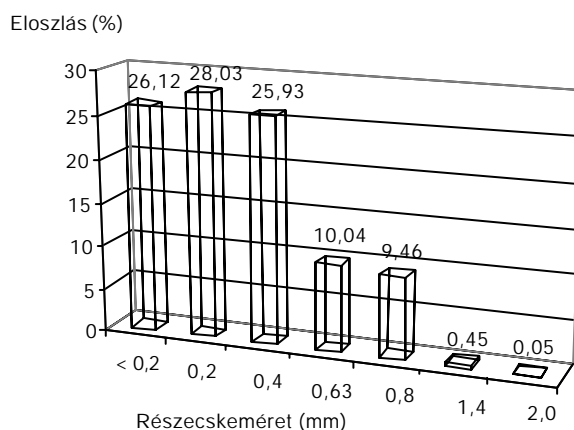
11. táblázat. Körömvirág kisüzemi extrakciója (C minta)

No.	P _E (bar)	T _E (°C)	t _E (min)	Oldószer felhasználás kg CO ₂ /kg sz.a.			Hozam (g extrakt/g sz.a., %)
282	*249,8-250,1	48,7-51,1	120	79,1	-	89,7	2,99
283	248,5-250,6	55,2-59,0	150	34,6	-	39,2	
284	249,6-250,3	56,9-63,0	150	34,6	-	39,2	10,09
285	249,8-250,5	59,9-62,4	150	34,6	-	39,2	
286	249,0-250,3	57,2-63,0	150	29,4	-	33,3	
287	249,3-251,2	61,6-63,0	150	28,0	-	31,8	
288	249,4-250,3	57,2-63,1	150	30,5	-	34,6	8,95
289	249,8-250,1	61,7-63,0	135	27,8	-	31,5	
290	249,9-250,9	57,8-63,1	100	20,2	-	22,7	
291	249,8-250,0	61,2-62,9	170	33,6	-	38,0	8,3

*darálás nélkül

A vizsgált mintából 250 bar extraktor nyomás mellett 8,3-10,1 % terméket állítottam elő. A szeparátorban összegyűjtött extrakt eltávolítása nehéz volt, mivel a termék viaszos, zsíros állagánál fogva nem folyt ki a szeparátorból. Az elválasztáshoz a terméket a szeparátorban nyomás alatt óvatosan megolvasztottam. A szeparátorban így két folyékony fázis volt: a nehezebb vizes fázis, ami a lipofil komponensekkel együtt oldódott a CO₂-ban, és a könnyebb zsíros fázis. Először a vizes fázist engedtem le, majd a tiszta krémes, viaszos állományú anyagot (végtermék) túlnyomás segítségével távolítottam el a szeparátorból.

A kisüzemben elvégzett előzetes kísérletekből megmutatkozott, hogy a növényi anyag darálásával az extrakció sebessége jelentősen növelhető, az oldószer-felhasználás jelentősen csökkenthető. A daráláshoz egy WANNER 14.13 EZ-SS-MG típusú műanyag darálót használtam. A daráló több órás üzemelése után tapasztaltam csak azt, hogy a növényi anyag kismértékben felmelegedett. A 23. ábrán látható a minta jellemző részecskeméret-eloszlása.



23. ábra. A darált körömvirág (C minta) részecskeméret eloszlása

A Gradiens Kft.-nél évente kb. 400 kg körömvirág drogot használnak fel. A szuperkritikus extrakciót bér munkában, Ausztriában vagy Csehországban végzik. A kivonatot OGYI-nál engedélyezett (Gastrosol cseppek, Reuivit gél) és OÉTI engedélyes (körömvirág krém, körömvirág lábbalzsam, körömvirág testápoló) termékekben használják fel.

5.2.1.5 Analitikai eredmények

5.2.1.5.1 Illékony komponensek vizsgálata

Az illóolaj összetétele a desztillált olajban és az illókomponensekben gazdag SFE termékben igen hasonló volt: fő komponensek a γ -muurolén és δ -kadinén voltak (az azonosítatlan csúcsok mellett). A γ -muurolén aránya az SFE kivonatokban magasabb volt

(24. ábra). A szuperkritikus extrakcióval az illóolajat nem lehetett az egyéb apoláris komponensektől elválasztani.

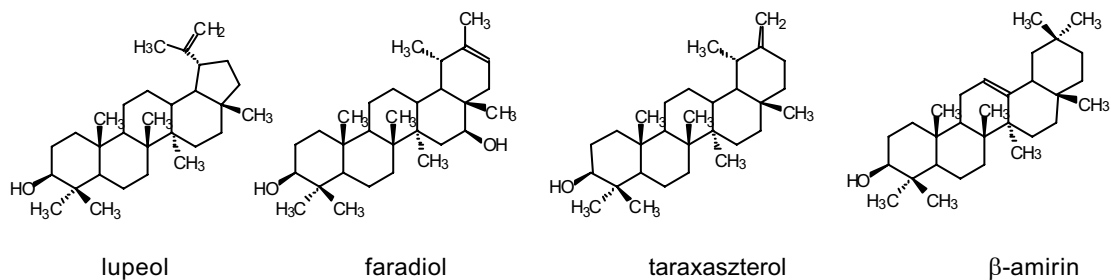
A

B

24. ábra. A körömvirágból előállított illóolaj (A) és SFE termék (B) jellemző gázkromatogramja

5.2.1.5.2 Nem illékony komponensek vizsgálata

Korábbi munkákból ismert, hogy a CO₂-dal előállított körömvirág kivonatok jelentős mennyiségben tartalmazzák a gyulladáscsökkentő hatásért felelőssé tehető triterpén származékokat (25. ábra).



25. ábra. Triterpenoidok

Az SFE termék és az alkoholos körömvirág kivonat tipikus vékonyréteg-kromatogramját mutatja a 26. ábra.

26. ábra. A CO₂-dal és alkohollal nyert körömvirág kivonatok tipikus vékonyréteg-kromatogramja:
1 - β-amirin, 2 - alkoholos kivonat, 3,4 - CO₂-os kivonat, 5 - β-szitoszterol.

A frakciók elszappanosításával nyert reakciótermékek kromatogramja a leghatásosabb gyulladáscsökkentő komponens, a faradiol feldúsulásával jellemezhető, és további lehetőséget kínál kiemelt terápiás értékű kivonatok előállítására (27. ábra). A kivonatokból izolált faradiolt GC-MS és ¹H-NMR módszerekkel azonosítottam (dokumentumokat lásd a Mellékletben, 27-a. és 27-b. ábrák).

27. ábra. A körömvirág SFE extraktok tipikus kromatogramja az elszappanosítás előtt és után:
1, 2, 3 - elszappanosítás előtt, 1a, 2a, 3a - elszappanosítás után, 4 - β-amirin

A feldúsulást jól jelzi, hogy a körömvirág drogból előállítható alkoholos kivonat faradiol-észter tartalma mintegy két nagyságrenddel kisebb az SFE frakciókénál (12. táblázat). Loggia szerint a faradiol-észter tartalom megfelelő paraméter lehetne a körömvirág kivonatok minőségi ellenőrzéséhez [127].

12. táblázat. Körömvirág kivonatok faradiol és faradiol-észter tartalma

Kivonatok	g/100 g	
	faradiol	faradiol-észter
Alkoholos	0,06	0,10
CO ₂ -os	5,00	12,00

Különböző SFE kivonatokot hasonlítottam össze az elszappanosítás után meghatározott összes faradiol tartalom alapján. Az elszappanosítás után kapott SFE termékekben az összes faradiol mennyiség 16,00 - 20,00 g/100 g volt.

A nem észterezett faradiol nem vagy csak nyomokban volt jelen az SFE kivonatokban. A faradiol-észter elszappanosítása után az eredmények VRK-denzitometriás értékelése után azt a következtetést vontam le, hogy az extrakcióhoz használt nyomás hatással volt a hozamra: minél nagyobb a nyomás annál több anyag vonható ki a körömvirág drogból. A nyomás hozamra gyakorolt hatása 60 °C-on hasonló, mint 50 °C-on, és csak kismértékben különbözött a 40 °C hőmérsékleten tapasztaltaktól. A különböző kísérleti körülmények között kapott kivonatokban a nagyértékű faradiol mennyisége csak kismértékben különbözött (13. táblázat).

13. táblázat. A CO₂-os kivonatok faradiol tartalma

Kísérleti körülmények	Kivonat	Faradiol (g/100 g)
P _E = 350 bar, T _E = 50 °C	2/1	5,30
	2/2	5,40
	2/3	5,90
	2/4	6,80
	2/5	7,20
P _E = 350 bar, T _E = 50 °C	5	5,50
P _E = 350 bar, T _E = 50 °C	8	5,40
P _E = 350 bar, T _E = 50 °C	9	5,30
P _E = 350 bar, T _E = 40 °C	12	5,40
P _E = 350 bar, T _E = 60 °C	13	5,40
P _E = 450 bar, T _E = 40 °C	3	5,30
P _E = 450 bar, T _E = 60 °C	4	5,40
P _E = 450 bar, T _E = 50 °C	11	5,30
P _E = 250 bar, T _E = 40 °C	6	5,40
P _E = 250 bar, T _E = 60 °C	7	5,35
P _E = 250 bar, T _E = 50 °C	10	5,30

5.2.2 Őszi margitvirág

5.2.2.1 Előkísérletek

A vizsgált minták illóolaj tartalmát és a szárítási veszteséget az 14. táblázatban adom meg.

14. táblázat. Őszi margitvirág illóolaj tartalma (ml/100 g) és szárítási vesztesége (%)

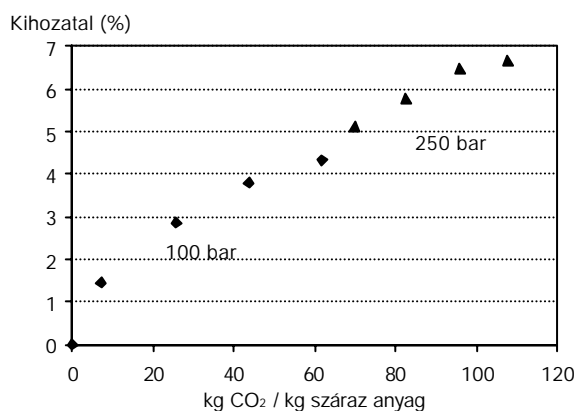
Minta	Szezon	Illóolaj	Szárítási veszteség
A	1991	0,20	8,38
B	1993	0,35	8,28
C	1996	0,47	8,09
D	1996	0,61	13,97
E	1996	0,30	10,12

5.2.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

Az előkísérletek eredményei (A, B, C minta) azt mutatták, hogy az extrakciós hozam nőtt, a fajlagos oldószer felhasználás, illetve az extrakciós idő pedig jelentősen csökkent, amikor az őszi margitvirág drogot az extrakció előtt megdaráltam. Ezért a további extrakciós kísérletekhez frissen darált őszi margitvirágot használtam.

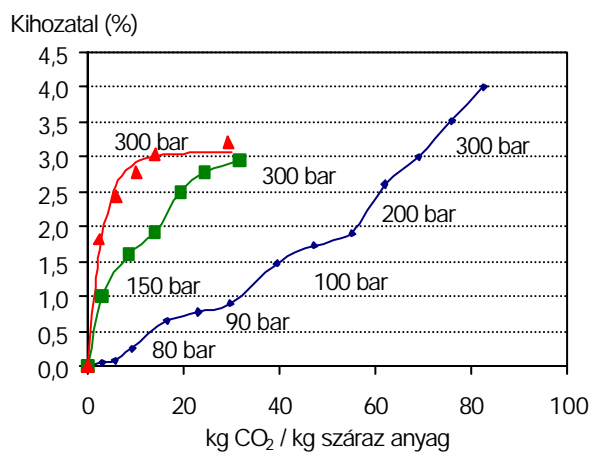
A különböző beszerzésű növényi anyagokkal elvégzett előkísérletek során összehasonlítottam az egylépcsős extrakciót a frakcionált extrakcióval. Valamennyi extrakciós kísérletet 40 °C hőmérsékleten végeztem el.

A 28. ábrán a darálás nélküli egész virágok extrakciójára jellemző kinyerési görbe látható, amin a teljes extrakcióhoz tartozó hozam értéket (g extrakt/100 g száraz drog, %) az extraktoron áthaladó fajlagos oldószeráram (kg CO₂/kg száraz drog) függvényében ábrázoltam. Az ábráról leolvasható, hogy kis extraktor nyomás (100 bar) mellett az oldható komponensek kinyerése viszonylag lassú, és ehhez nagy mennyiségű oldószerre van szükség. Az extrakciós nyomást 250 bar-ra emelve további kivonatot kaptam.



28. ábra. Öszi margitvirág (A minta) frakcionált extrakciója ($P_{E1} = 100$ bar, $P_{E2} = 250$ bar)

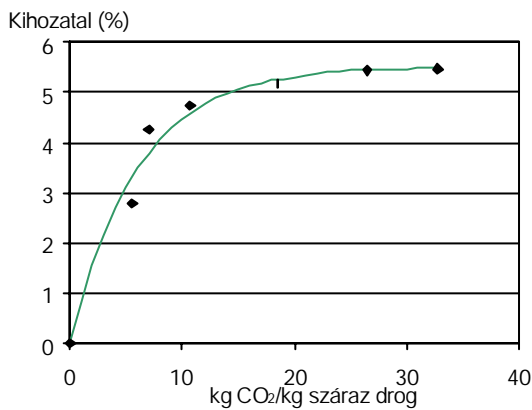
A 29. ábrán láthatók a darálással előkészített B minta egyszerű és frakcionált extrakciójához tartozó kinyerési görbék. Az összhozam az egylépcsős és kétlépcsős extrakció esetében közel ugyanakkora. Az ötlépcsős frakcionált extrakció oldószer felhasználása jelentősebb nagyobb, mint az előző kettőé, mivel kis nyomáson (80 és 90 bar) az extrakció sebessége kicsi. A különböző extrakciós nyomás mellett kapott kivonatokat elválasztva gyűjtöttem, és elkülönítve vizsgáltam. Az egymás után vett minták színe fokozatosan mélyült; a világos sárgától a barnás sárgán keresztül egészen a sötét barnáig változott, ami a nagyobb nyomáson oldódó pigmentek megjelenésének köszönhető. A B mintából maximálisan 3,0 % hozamot értem el, ami a vizsgált minta gyenge minőségét mutatta.



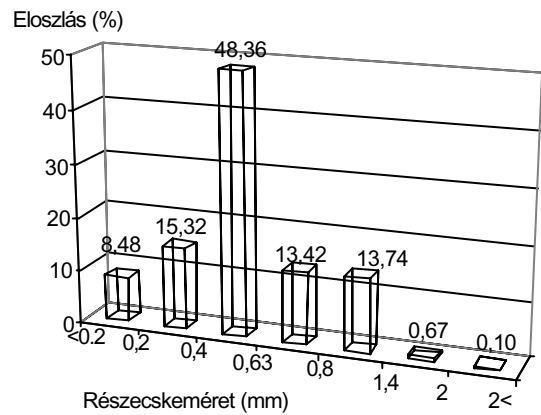
29. ábra. Öszi margitvirág (B minta) frakcionált extrakciója

A darálással előkészített C minta szuperkritikus extrakciójához tartozó kinyerési görbét a 30. ábra mutatja. Ez a növényi anyag jó minőségű volt, maximálisan 5,4 %-os hozammal nyertem ki belőle az oldható anyagokat.

A további vizsgálatokhoz minden esetben frissen darált növényi anyagot használtam. A növényi anyag tipikus részecskeméret-eloszlását mutatja a 31. ábra.



30. ábra. Őszi margitvirág (C minta) extrakciója (P_E = 400 bar, T_E = 40 °C)



31. ábra. Darált drog (D minta) részecskeméret eloszlása

5.2.2.2.1 A kísérleti terv

A kísérletek során az extraktor nyomásának és hőmérsékletének hatását vizsgáltam. Az extrakció hatékonyságának jellemzésére a kihozatalt (Y= extrakt/100 g száraz anyag, %) használtam. A vizsgálatra egy 3² kísérleti tervet készítettem. A kísérlettervet egyszer hajtottam végre, 4 centrumbeli ismétléssel kiegészítve. A kísérleti terv másodfokú modell illesztésére alkalmas. A 15. táblázatban láthatóak a vizsgált faktorok beállítási szintjei.

A 12 beállításhoz tartozó paramétereket és a kihozatal értékeket a 16. táblázat mutatja.

15. táblázat. Őszi margitvirág extrakciója: a 3² kísérleti terv faktorszintjei

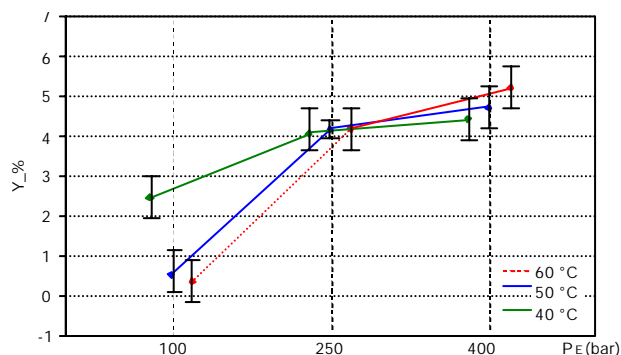
Faktor		Alsó szint	Centrum	Felső szint
Nyomás	(bar)	100	250	400
Hőmérséklet	(°C)	40	50	60

16. táblázat. A kísérleti terv szerinti extrakciós mérések eredményei (D minta)

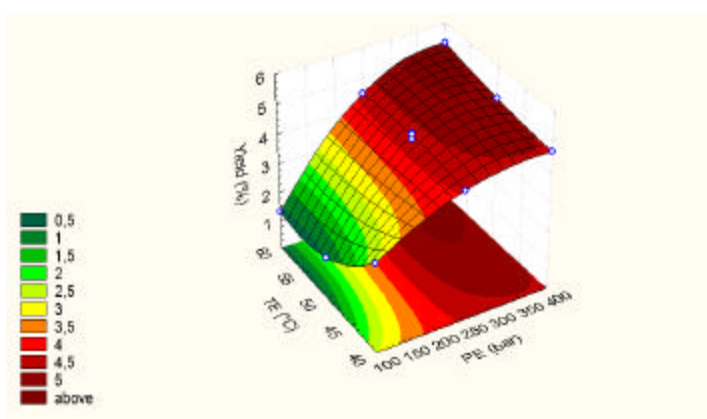
Kís. száma	P _E (bar)	T _E (°C)	Kihozatal (%)
6	250	50	4,171
7	400	40	4,430
8	400	60	5,219
9	250	50	4,411
10	100	40	2,461
11	100	60	0,359
12	250	50	4,348
13	100	50	0,520
14	250	40	4,073
15	250	60	4,182
16	400	50	4,719

A tervet ANOVA módszerrel értékelve megállapítottam, hogy a kísérleti eredményekre illesztett másodfokú modell adekvát az F-próbastatisztika szerint a szokásos $\alpha = 0,05$ szignifikanciaszinten vizsgálva. A vizsgálat szerint a nyomás lineáris és négyzetes hatása, a hőmérséklet és nyomás lineáris hatásai közötti kölcsönhatás nagymértékben szignifikáns. A hőmérséklet lineáris hatása, illetve a nyomás és a hőmérséklet négyzetes hatásai közötti kölcsönhatás közel van a szokásos szignifikanciaszinthez.

A 32. ábra, illetve három dimenziós válaszfelület (33. ábra) mutatják a nyomás és hőmérséklet hatását az extrakciós hozamra. A 32. ábra izotermái jól mutatják, hogy a nyomást növelve nagyobb hozam érhető el. Az alsó nyomás szinten (100 bar) a hőmérséklet növelése nagyobb mértékben növelte a hozamot, mint a felső nyomás szinten (400 bar). A hőmérséklet és a nyomás között kölcsönhatás van, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy az oldékonyság egyaránt függ a nyomástól és a hőmérséklettől. Kísérleti bizonyítékokból jól ismert, hogy a legtöbb vizsgált vegyület esetében a hőmérséklet hatása nyomásfüggő, és a nyomás hatása hőmérsékletfüggő. A CO₂ kritikus pontjának szomszédságában az anyagok oldékonysága a növekvő



32. ábra. Nyomás és hőmérséklet hatása a kihozatalra



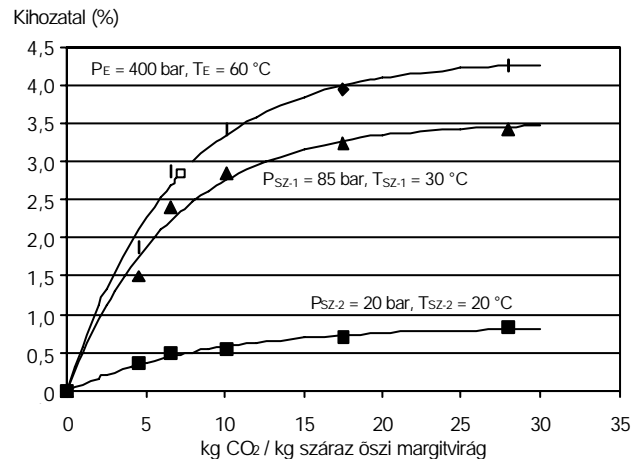
33. ábra. Nyomás és hőmérséklet hatása a kihozatalra (o a kísérleti terv pontjai)

hőmérséklettel csökken, míg a kritikus nyomás felett az oldékonyság a nagyobb hőmérsékleten nagyobb. Nincs információ őszi margitvirág komponenst tartalmazó modell rendszer fázisegyensúlyáról, de jól becsülhető, hogy komponenseinek oldékonysága hasonlóan viselkedik.

A vizsgált nyomás és hőmérséklet tartományokban a 400 bar és 60 °C paramétereknél kaptam maximális kihozatalt.

5.2.2.2.2 A kivonatok frakcionálása

Állandó extrakciós nyomás mellett és a szeperációs nyomás lépcsőzetes csökkentésével különböző minőségű növényi kivonatok állítottam elő az őszi margitvirágból. A 34. ábra mutatja a frakcionált elválasztáshoz tartozó kinyerési görbéket. A teljes hozam 4,30 % volt, melyből 3,47 % az első szeperátorban kapott kivonat hozama, 0,83 % pedig a második szeperátorban gyűjtött termék hozama. A frakcionálással elválasztott termékek minőségileg eltérőek voltak: az első szeperátorban zöldes barnától a sötétbarnáig változó színű zsírt, míg a második szeperátorban sárgásbarna színű olajos terméket kaptam.



34. ábra. Őszi margitvirág kivonatok frakcionált szeperálása (D minta)

5.2.2.2.3 Kivonatok előállítása továbbfelhasználási kísérletekhez

További felhasználási vizsgálatokhoz az 5 dm³ térfogatú extraktorban zárt rendszerű extrakcióval őszi margitvirág kivonatokot állítottam elő. Valamennyi extrakciós kísérletet a tervezett kísérletek eredményei alapján 400 bar nyomáson és 60 °C hőmérsékleten végeztem. A kísérleti eredményeket a 17. táblázat mutatja.

17. táblázat. Őszi margitvirág (E minta) üzemszerű extrakciója a félüzemi készülékkel: termelési kísérletek

No.	P _E (bar)	T _E (°C)	Idő (min)	Felhasznált oldószer (kg CO ₂ /kg sz.a.)	Hozam (g extrakt/g sz.a., %)
17/1	398-402	59-61	81	9,1	4,03
17/2			171	18,2	4,61
18/1	398-403	59-61	43	4,27	3,46
18/2			86	8,55	4,22
18/3			129	12,82	4,49
18/4			172	17,01	4,72
18/5			214	21,37	4,88
19/1	398-402	60-61	87	9,10	3,76
19/2			173	18,20	4,27
19/3			258	27,30	4,52
20/1	298-402	59-61	43	4,42	3,39
20/2			86	8,85	4,10
20/3			172	17,70	4,67
20/4			214	22,12	4,88
21/1	398-402	60-62	169	17,50	4,50
21/2			213	21,87	4,78

Az üzemszerű kísérletekben a kihozatal ingadozott, amihez a csővezetékekben létrejövő lerakódások is hozzájárulhattak. Az extrakció során a kísérleteknél az egymás utáni szétszedésekből mintát vettem (18/1 ... 18/5).

A vizsgált mintából 4,5-4,8 % teljes hozamot értem el 18-22 kg CO₂/kg száraz őszi margitvirág fajlagos oldószert felhasználva. Az extrakciós idő 180-210 min volt. 210 min után nem volt érdemes az extrakciót tovább folytatni, mivel a kapott kivonat túlságosan kevés volt ahhoz, hogy az extraktor a továbbiakban is gazdaságosan üzemeltethető lett volna. A növényi anyagot valamennyi kísérlethez darálással készítettem elő az extrakcióhoz, mivel csökkentett részecskemérettel az extrakció sebessége jelentősen megnőtt. A felhasználási kísérletekhez összesen 245 g őszi margitvirág kivonatot állítottam elő.

5.2.2.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása

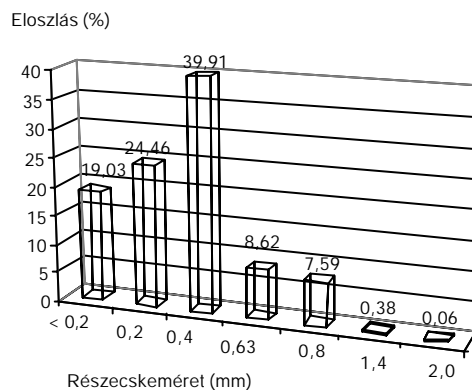
A vizsgált őszi margitvirág minta (D minta) illóolaj tartalma 0,47 ml/100 g száraz őszi margitvirág. A CO₂-os extrakcióval kapott kihozatal (5,22 g extrakt/100 g száraz drog, %) összemérhető a hexános Soxhlet-extrakció kihozatalával (4,29 %). Legnagyobb hozamot (24,02 %) az alkoholos Soxhlet-extrakcióval értem el, ami kb. 5-szöröse a CO₂-os extrakció hozamának. Az etil-alkohol poláros tulajdonsága miatt azonban az alkoholos kivonatban az aktív növényi hatóanyagok mellett jelentős mennyiségű egyéb anyag, mint pl. viaszok, cserzőanyagok, színanyagok is jelen vannak. További felhasználáshoz el kell dönteni, hogy mennyire értékesek az alkoholban oldott anyagok.

5.2.2.4 A kisüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

A félüzemi méretű vizsgálatok eredményeit felhasználtam az előzetes műveleti tervezéshez. Mivel a Natex egység maximális működési nyomása 250 bar volt, valamennyi extrakciós vizsgálatot ezen a legnagyobb nyomáson hajtottam végre. Egy 35 literes extraktorba 89 kg darált drogot töltöttem. A daráláshoz egy WANNER 14.13 EZ-SS-MG típusú műanyag darálót használtam.

A darálás során a daráló több órás üzemelése után tapasztaltam csak a növényi anyag kismértékű felmelegedését. A 35. ábrán látható a jellemző részecskeméret-eloszlás (E minta). A CO₂ áramlási sebessége 90-100 kg/h volt. Az extrakciós egységek működését szabályozó rendszer kontrollálta. A vizsgált mintából 250 bar extraktor nyomás mellett 2,9-3,4 % terméket állítottam elő.

Két egymást követő sarzs termékét a szeparátorba összegyűjtöttem, majd az extrakció leállítását követően a terméket nyomás alatt óvatosan megolvasztottam. A szeparátorból először az edény alján lévő vizes fázist engedtem le, majd a tiszta krémes, viaszos állományú anyagot (végtermék) túlnyomás segítségével távolítottam el. A kisüzemi méretű extrakció eredményeit a 18. táblázatban foglaltam össze.



35. ábra. A darált őszi margitvirág (E minta) részecskeméret eloszlása

18. táblázat. Őszi margitvirág (E minta) kisüzemi extrakciója

No.	P _E (bar)	T _E (°C)	Idő (min)	Oldószer felhasználás kg CO ₂ /kg sz.a.		Hozam (g extrakt/g sz.a., %)
292	249,7-250,3	57,6-63,4	135	26,92	- 30,51	
293	248,4-250,2	61,9-63,3	133	26,66	- 30,22	2,9
294	249,3-250,4	56,8-62,9	125	24,62	- 27,89	
295	249,7-250,4	61,5-63,0	135	23,27	- 26,37	3,4
409	259,6-260,2	60,0-66,7	183	13,88	- 15,73	2,16
410	260,0-260,8	61,6-65,7	200	13,35	- 15,13	2,08
411	259,5-260,1	60,0-65,7	114	8,65	- 9,80	
412	259,9-260,1	61,6-65,6	175	12,98	- 14,71	
413	259,8-260,0	62,2-65,5	172	13,05	- 14,79	2,68
414	259,9-260,2	60,5-65,8	168	12,46	- 14,12	
415	259,9-260,1	63,5-67,3	179	13,28	- 15,05	2,56
416	259,9-260,2	60,1-65,8	175	12,98	- 14,71	
418	259,9-260,3	63,9-67,1	130	19,72	- 22,35	2,47

5.2.2.5 Analitikai eredmények

5.2.2.5.1 Illékony komponensek vizsgálata

A vizsgált minták jelentős illóolaj tartalommal rendelkeztek (0,20-0,61 ml/100 g drog).

A szuperkritikus extrakció az illóolaj tartalom teljes kinyerését lehetővé tette, de a CO₂ az illóolaj mellett egyidejűleg egyéb lipofil anyagokat is oldott, ezért a desztillációval nyert illóolajhoz képest minőségileg eltérő növényi kivonatokat kaptam.

A vízgőz-desztillációval előállított illóolaj és a CO₂-os termékek összetételét a 19-21. táblázatok mutatják. 17 illékony komponenset találtam, melyek közül 13-at azonosítottam. A legjelentősebb összetevők a kámfor és a krizantenil-acetát voltak. A C mintából P_E = 400 bar és T_E = 40 °C mellett előállított termékek %-os összetétele nagyon hasonló volt a desztillált olaj összetételéhez: ez utóbbi 53,9 % kámfort és 26,9 % krizantenil-acetátot, míg a CO₂-os kivonat valamivel több kámfort (67,1 %) és krizantenil-acetátot (29,8 %) tartalmazott.

A D mintából vízgőz-desztillációval és CO₂-os extrakcióval (P_E = 250 bar, T_E = 50 °C) előállított termékek összetételét mutatja a 20. táblázat. Az extrakció során gyűjtött frakciók tömegét és terület%-os összetételét ismerve kiszámítható valamennyi illékony komponens %-os összetétele. A CO₂-os kivonatban összesen 42,5 % kámfort és 21,2 %

20. táblázat. Őszi margitvirág kivonatok GC-terület%-os összetétele (VD: illóolaj, SFE: CO₂-os termék (D minta, P_E = 250 bar, T_E = 50 °C)

Kód	Alkotó	VD	SFE				
			6/1	6/2	6/3	6/4	6/5
1	α-pinén	1,7	0,7	0,6	0,4	ny	ny
2	kámfén	5,8	2,6	2,3	1,6	ny	ny
3	β-pinén	0,5	0,3	1,0	0,6	ny	ny
4	limonén	0,4	0,2	ny	-	ny	ny
5	p-cimén	1,8	0,8	0,6	0,4	ny	ny
5'	eukaliptol	0,2	0,2	0,2	-	-	-
6	γ-terpinén	0,5	0,2	0,3	-	ny	ny
7	linalool	0,5	0,1	ny	-	ny	ny
8	α-tujon	0,9	1,1	1,1	1,2	ny	ny
9	kámfor	43,1	49,0	43,3	39,7	14,2	22,3
10	borneol	0,2	0,2	0,2	ny	ny	ny
10'	α-terpineol	0,3	0,3	0,3	-	ny	ny
11	krizantenil-acetát	28,2	22,6	21,2	21,9	12,2	18,9
X		0,2	5,8	7,5	7,6	5,1	5,0
Y		0,2	3,6	7,2	9,5	18,6	17,5
Z1		0,3	0,8	3,7	3,5	29,3	17,0
Z2		0,1	1,2	2,4	2,7	5,6	5,4

krizantenil-acetátot mértem, míg az illóolaj nagyobb %-ban tartalmazta ezeket a komponenseket (43,1 % kámfor, 28,2 % krizantenil-acetát). A 21. táblázat eredményeiből kitűnik, hogy a P_E = 100 bar nyomás és T_E = 50 és 60 °C hőmérséklet mellett kapott CO₂-os kivonatok kámfor/krizantenil-acetát aránya (1,76 és 1,69) hasonló volt a desztillációs olajbeli arányhoz (1,59). A vizsgált körülmények között az extrakciós hozam szempontjából optimálisnak talált nyomáson (400 bar) és hőmérsékleten (60 °C) a CO₂-os kivonat nagyobb %-ban tartalmazott kámfort (48,5 %), mint a vízgőz-desztillációval kapott illóolaj (43,1 %). Az SFE kivonatok jelentős %-ban tartalmaztak nem azonosított, nagy molekulatömegű komponenseket (t_R > 20 min). A nem azonosított összetevők (X, Y, Z1, Z2) %-os aránya minden esetben nagyobb volt a CO₂-os kivonatban, mint az illóolajban.

19. táblázat. Őszi margitvirág kivonatok GC-terület%-os összetétele (VD: illóolaj, SFE: CO₂-os termék) (C minta).

Kód	Alkotó	VD	SFE
			5
1	α-pinén	1,1	1,1
2	kámfén	4,4	3,2
3	β-pinén	0,4	ny
4	limonén	0,3	ny
5	eukaliptol	1,9	1,7
6	γ-terpinén	0,1	ny
7	linalool	0,2	0,1
8	α-tujon	1,2	0,1
9	kámfor	53,9	67,1
10	borneol	0,2	0,2
11	krizantenil-acetát	26,9	29,8

21. táblázat. Őszi margitvirág kivonatok GC-terület%-os összetétele (D minta) (VD: illóolaj, SFE: CO₂-os termékek)

Kód	Alkotó	VD	SFE (R _E / T _E)									
			400/40	400/60	250/50	100/40	100/60	250/50	100/50	250/40	250/60	400/50
1	α-pinén	1,7	1,3	1,3	1,4	1,7	0,5	1,4	0,6	1,0	1,1	1,5
2	kámfén	5,8	4,5	4,7	4,8	6,0	1,6	4,9	1,0	3,8	4,1	5,1
3	β-pinén	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,4
4	limonén	0,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3
5	p-cimén	1,8	1,2	1,2	1,2	1,6	0,9	1,3	0,7	1,1	1,1	1,2
5'	eukaliptol	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
6	γ-terpinén	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	ny	0,4	ny	0,3	0,4	0,4
7	linalool	0,5	0,1	ny	ny	ny	ny	ny	0,1	ny	0,1	ny
8	α-tujon	0,9	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	0,2	0,2	1,0	1,0
9	kámfor	43,1	44,6	48,5	46,8	47,6	51,0	46,6	49,0	45,6	45,8	41,4
10	borneol	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
10'	α-terpineol	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	2,0	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2
11	krizantenil- acetát	28,2	20,4	21,0	21,5	18,4	28,9	21,5	29,0	21,2	20,2	17,6
X		0,2	5,5	4,6	4,9	4,7	0,6	5,1	2,8	6,0	4,8	6,0
Y		0,2	3,8	3,8	3,7	3,1	0,3	3,5	1,5	4,1	3,9	5,2
Z1		0,3	3,5	2,8	2,4	3,6	ny	2,1	ny	2,7	3,0	4,1
Z2		0,1	2,0	1,3	1,3	1,5	0,1	1,4	0,5	1,6	3,7	1,9

Az illóolajra és a CO₂-os termékre jellemző gázkromatogramok a 36. ábrán láthatóak.

A

B

36. ábra. Az őszi margitvirágból előállított illóolaj (A) és SFE termék (B) jellemző gázkromatogramja

5.2.2.5.2 Nem illékony komponensek vizsgálata

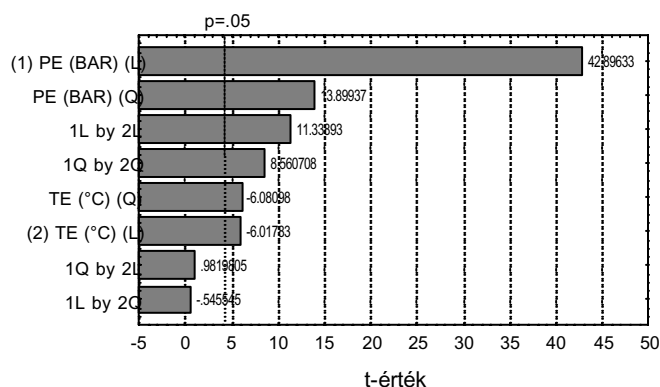
Az Asteraceae családba tartozó fajok túlnyomó részében az illóolaj mellett jelentős mennyiségű biológiailag aktív szeszkviterpén- γ -lakton halmozódik fel, melyek közül az őszi margitvirág esetében a partenolid a legjelentősebb.

A 3² kísérleti terv alapján végrehajtott SFE kísérletek hozamait a hozzájuk tartozó extrakció paraméterekkel együtt mutatja a 22. táblázat. A kapott SFE termékek partenolid tartalma 0,38 g/100 g extrakt - 0,60 g/100 g extrakt volt. Az egyes extrakciós beállításokhoz tartozó partenolid hozamot (mg/100 g száraz anyag) az extrakciós hozam (g extrakt/100 g száraz anyag) és az extraktban mért partenolid tartalom (g/100 g extrakt) felhasználásával adtam meg. (A partenolid meghatározásával kapcsolatos dokumentumokat lásd a Mellékletben, 36-a., 36-b és 36-c. ábra).

22. táblázat. Őszi margitvirág extrakciója: extrakciós hozam, partenolid hozam

Kís.	P _E (bar)	T _E (°C)	Hozam (g extrakt / 100 g száraz anyag)	Partenolid tartalom (g/100 g extrakt)	Partenolid hozam (mg/100 g száraz anyag)
SFE					
6	250	50	4,171	0,47	19,6
7	400	40	4,430	0,52	23,0
8	400	60	5,219	0,50	26,1
9	250	50	4,411	0,44	19,4
10	100	40	2,462	0,42	10,3
11	100	60	0,359	0,38	1,4
12	250	50	4,348	0,47	20,4
13	100	50	0,520	0,40	2,1
14	250	40	4,073	0,47	19,1
15	250	60	4,182	0,41	17,1
16	400	50	4,719	0,43	20,3
Hexános Soxhlet-extrakció			4,920	0,47	23,0
Alkoholos Soxhlet-extrakció			26,460	0,06	16,0

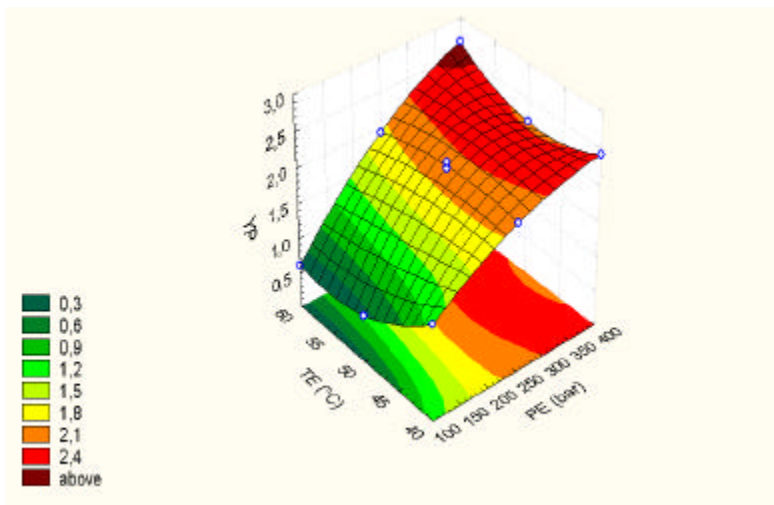
Vizsgáltam az extraktor nyomásának és hőmérsékletének hatását az extrakciós hozamra (lásd az 5.2.2.2.1 fejezetben), valamint a partenolid hozamra (független változó az YP, YP= mg partenolid/100 g száraz anyag). A Pareto-diagramról (37. ábra) jól látszik, hogy a nyomás lineáris és négyzetes hatása nagymértékben szignifikáns (hasonlóan az extrakciós hozamra gyakorolt hatásukkal).



37. ábra. A t-próba statisztika számított értékei (Pareto-diagram)

A hőmérséklet és nyomás lineáris hatásainak kölcsönhatása ugyancsak nagymértékben szignifikáns.

Az analitikai eredményekre illesztett három dimenziós válaszfelületet a 38. ábra mutatja. Az ábrán a felső négy pont kijelöli azt a sávot a vizsgált műveleti tartományban, ahol a legnagyobb extrakciós hozam és maximális partenolid hozam érhető el. A háromdimenziós



38. ábra. Nyomás és hőmérséklet hatása a partenolid hozamra

felület nagyon hasonlít az extrakciós hozam válaszfelületére (33. ábra az 57. oldalon).

A különböző kivonatok összetételének meghatározása azt mutatta, hogy a CO₂-os extrakció sikeresen alkalmazható partenolidban gazdag termékek, valamint illóolajban dús kivonatok előállítására. Mivel az illékony komponensekkel egyidőben egyéb lipofil anyagok is oldódtak, az illóolajat is tartalmazó CO₂-os termékek %-os összetétele különbözött a vízgőz-desztillációval előállított illóolaj összetételétől, ami ugyanakkor a kivonatok terápiás célú felhasználásának szempontjából különösen előnyös. A CO₂-dal a polaritás növelése nélkül megvalósítható a partenolid teljes kivonása, amely a vizsgált körülmények között nem választható el az illékony komponensektől. A kivonatokban a kísérleti körülmények optimalizálásával a partenolid tartalom dúsítható. A terápiás felhasználás szempontjából előnyös összetétel kialakítása a kivonatokban részletes elemzéssel történhet.

A partenolid oldhatóságát tekintve hasonló tapasztalatok ismertek a szakirodalomból a matricin, artabszin, achillin proazulenogének extrahálhatóságára vonatkozóan [175-177].

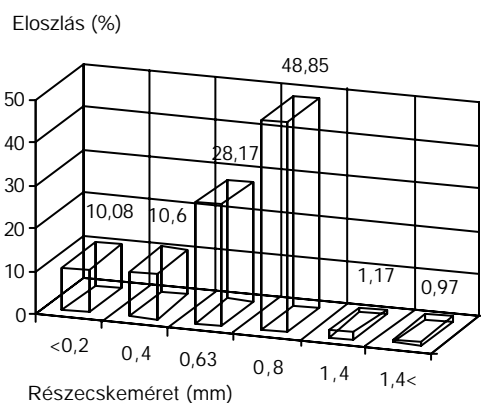
A hexános Soxhlet-extrakcióval kapott kivonat jelentős mennyiségű partenolidot, kámfort és krizantenil-acetátot tartalmazott, bár az extrakció nem volt kvantitatív a partenolid és több poláris szeszkviterpén- γ -laktonok számára. A krizantenil-acetát koncentrációja kisebb volt, mint a CO₂-os kivonaté. Az etil-alkoholos Soxhlet-extrakcióval kapott termék minőségében és mennyiségében is különbözött, tükrözve az oldószerként alkalmazott alkohol kisebb szelektivitását. A kivonat azonban a vártak megfelelő mennyiségű partenolidot tartalmazott. Különböző fenolos komponensek (pl. flavonoidok) jelenlétét ugyancsak igazoltam.

5.3 Zsíros olajban gazdag növényi anyagok

5.3.1 Kukoricacsíra

5.3.1.1 Előkísérletek

A vizsgálatokhoz minden esetben darált mintát használtam, melynek jellemző részecskeméret eloszlása a 39. ábrán látható. A kukoricacsíra minta beltartalmi értékeit az 23. táblázat mutatja.



39. ábra. A darálással előkészített kukoricacsíra részecskeméret eloszlása

23. táblázat. A kukoricacsíra mért beltartalmi értékei

Tartalom	m/m%
Olaj	48,5
Fehérje	12,6
Nedvesség	3,7
Hamu	1,0
Rost	11,4
Keményítő	2,3

5.3.1.2 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

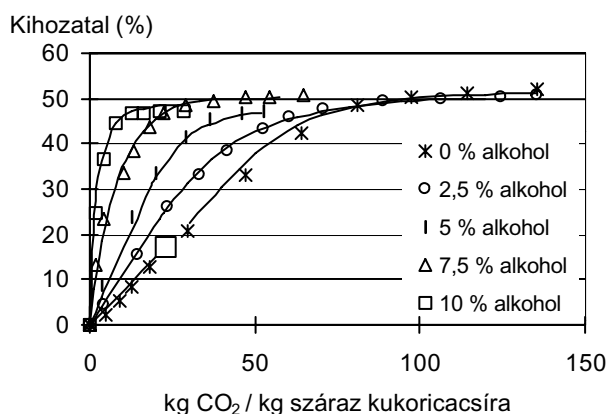
A korábban elvégzett szuperkritikus CO₂ extrakciós kísérletek alapján megállapítható, hogy extrakció nyomása, hőmérséklete és a részecskeméret a kukoricacsírából kinyerhető olaj mennyiségét jelentősen befolyásolta [144].

5.3.1.2.1 Segédoldószer alkalmazása

Tiszta CO₂-ban az olajkomponensek oldódása kicsi, a kiindulási anyag kimerítésének megvalósításához nagy nyomásra és nagy mennyiségű oldószerre van szükség. Ez azonban jelentősen megdrágítaná az eljárást, így célszerű az olajok oldódásának segítésére ún. segédoldószer alkalmazni.

Félüzemi méretű szuperkritikus CO₂ extrakciós kísérletekben a kukoricacsíra-olaj extrakciójához CO₂+alkohol oldószerkeletet használtam. Megvizsgáltam, hogy az oldószerhez adagolt entrainer hogyan befolyásolja az extrakció sebességét. 300 bar nyomáson és 42 °C hőmérsékleten végezve az extrakciót az alkohol koncentrációját a CO₂ oldószerben 0 %-tól 10 %-ig változtattam. Az összes extrakciós hozamot (g olaj/100 g száraz kukoricacsíra) az extraktor edényen átáramoltatott fajlagos oldószeráram (kg CO₂/kg száraz kukoricacsíra) függvényében ábrázoltam. A kinyerési görbék a 40. ábrán láthatóak. Az extrakció befejezésekor a kivonatokban jelenlévő alkoholt 40 °C hőmérsékleten vákuum bepárló segítségével eltávolítottam. Az extrakciós hozam számításánál a szeparátorban kivált alkohol mennyiségeket nem vettem figyelembe.

A 40. ábra azt mutatja, hogy az oldószer alkohol tartalma nagymértékben befolyásolta az extrakció sebességét. A keverékoldószer alkohol tartalmának növelése csökkentette az extrakciós időt és a fajlagos oldószer felhasználást.



40. ábra. Kukoricacsíra-olaj extrakciója különböző alkohol-tartalmú szuperkritikus oldószerkelet alkalmazásával

Technológia szempontból a szuperkritikus CO₂ extrakció célja az volt, hogy megtaláljam azokat a szeparációs paramétereket, amelyek beállításával az olaj az alkoholtól elválasztható. A 7,5 m/m% alkoholt tartalmazó keverékoldószerrel 85-90 bar nyomáson és 30-40 °C hőmérsékleten az első szeparátorba az összes olaj 92,48 %-át nyertem ki, míg a második szeparátorban 20 bar nyomás és 20 °C hőmérsékleten az összes felhasznált etil-alkohol 89,16 %-át gyűjtöttem össze. Mivel a második szeparátorban az alkohol mellett viszonylag kevés olaj volt csak jelen, ezért az alkoholt szivattyú segítségével visszavezettem a műveleti folyamatba. Ez a lehetőség a művelet gazdaságosságának becslésében fontos tényező lehet.

5.3.1.3 Különböző kinyerési módszerek összehasonlítása

A szuperkritikus CO₂-os extrakcióval ugyanakkora hozamot (50,10 %) értem el, mint a hexános Soxhlet-extrakcióval (50,13 %).

5.3.1.4 Az olaj tulajdonságai

A CO₂-dal előállított kukoricacsíra olajokat az érzékszervi bírálók különleges kellemes aromájúnak és jó minőségűnek jellemeztek. Az olajok tiszták voltak, színük a szalmasárgától a halvány vörösig változott. A különböző szín egyrészt az olajokban egyidőben oldódó színyanyagok megjelenésével magyarázható, melyeket az extrakció vége felé egymás után vett minták nagyobb mennyiségben tartalmaztak, ezért színük sötétebb volt, mint az extrakció első mintájáé. Másrészt a színyanyagok oldékonysága a különböző CO₂ + alkohol keverékoldószerekben különböző volt. A 2,5 m/m% etil-alkoholt tartalmazó keverékoldószerrel szalmasárga, míg a 10 m/m% etil-alkoholt tartalmazó oldószerrel narancssárga színű olajat kaptam.

A hexános extrakcióval kapott olaj kissé világosabb színárnyalatú volt, mint a CO₂-os kivonat. Az illatuk között azonban nem volt lényeges különbség.

A CO₂-dal és a CO₂ + etil-alkohol oldószerrel kapott olajok zsírsavösszetétele csak egészen kismértékben különbözött.

Ismert, hogy a foszfolipidek, illetve egyéb poláros lipidek gyakorlatilag oldhatatlanok a tiszta CO₂-ban, és ezért visszamaradnak az extrahált örleményben [178]. A tiszta CO₂-dal és a keverék oldószerrel kapott olajok foszfolipid tartalmát mutatja a 24. táblázat. Etil-alkohol adagolásával az apoláros CO₂-ban oldhatatlan vagy csak kismértékben oldható foszfolipidek oldékonysága jelentősen megnőtt. A 7,5 m/m%-nál több etil-alkoholt tartalmazó oldószerrel kapott olaj foszfolipid tartalma nem nőtt tovább.

24. táblázat. Az olajok foszfolipid tartalma (m/m%)

Oldószer	Foszfolipid
Hexán	0,920
CO ₂	0,026
CO ₂ + 2,5 m/m% alkohol	0,048
CO ₂ + 5 m/m% alkohol	0,115
CO ₂ + 7,5 m/m% alkohol	0,772
CO ₂ + 10 m/m% alkohol	0,756

5.3.1.5 Funkcionális tulajdonságok meghatározása

Az extrakciós kísérletek után visszamaradt örlemények és a fehérje izolátumok érzékszervi sajátosságait illetően alapvető különbségeket nem mutattak, mivel az összes anyag világos színű, szagtalan és semleges ízű volt. A minősítést képzett bírálók végezték el.

A mintákat az alábbiak szerint készítettem elő a funkcionális tulajdonságok vizsgálatához:

a) Fehérje őrlemények

A kukoricacsírat egy Cyclotec 1093 típusú (Tecator AB, Svédország) malomban megdaráltam, majd a csíraőrleményt tiszta CO₂-dal, bizonyos m/m% alkoholt tartalmazó alkohol és CO₂ keverékoldószerszerrel, valamint hexánnal extraháltam:

- I. minta: CO₂ + 0 % EtOH
- II. minta: CO₂ + 2,5 % EtOH (2,4% EtOH + 0,1% víz)
- III. minta: CO₂ + 5 % EtOH (4,8% EtOH + 0,2% víz)
- IV. minta: CO₂ + 7,5 % EtOH (7,2% EtOH + 0,3 % víz)
- V. minta: CO₂ + 10 % EtOH (9,6 % EtOH + 0,4 % víz)
- VI. minta: hexán

A hexános extrakciót egy 3 dm³ térfogatú szilárd folyadék kevert extraktorban végeztem 25 °C hőmérsékleten 5 lépcsőben. A szilárd tömeg : folyadék térfogataránya 1 : 4 volt. Ilyen módon kíméletes körülményeket sikerült biztosítani a hőérzékeny komponensek védelmében.

b) Fehérje izolátumok

A csíraőrleményeket két lépésben NaOH-dal extraháltam (pH = 10). Az extrakciót egy keverővel ellátott tartályban végeztem 25 °C hőmérsékleten. Az első lépcsőben 1 : 15 szilárd tömeg : folyadék térfogatarányt használtam, a második lépésben ezt az arányt 1 : 12-re módosítottam. A felülúszókat centrifugálással elválasztottam (3000 rpm, 10 min), majd a két lépésből kapott oldatokat összeöntöttem. Az oldat pH-ját 0,1 mólos HCl oldattal az izoelektronikus pontra beállítottam (pH = 4,5). A fehérjéket dialízissel elválasztottam és liofilizéssel szárítottam.

5.3.1.5.1 Emulgeáló tulajdonság

A 25. táblázatban láthatóak a fehérje izolátumok emulgeáló tulajdonságaihoz tartozó értékek. Az értékek között nagy eltéréseket nem tapasztaltam. A hexános és a 2,5 m/m% alkoholt tartalmazó CO₂ oldószerszerrel végzett extrakció után visszamaradó olajmentes őrlemények jobb aktivitással rendelkeztek, mint a másik két anyag. A stabilitást illetően a IV. minta izolátuma (CO₂+7,5 m/m%) rendelkezett a legmagasabb értékkel. Feltételezhetően ez a hatás összefügg az izolátumok olaj (főleg a foszfo- és egyéb lipidek) tartalmának változásával. Úgy tűnik, hogy az emulzióképzéshez szükséges lipideknek van egy optimális mennyisége, míg az emulzió stabilitása az olajtartalommal csökken.

25. táblázat. A kukoricacsíra őrlemények emulzió-képző tulajdonsága

Minta	Aktivitás (g/cm ³)	Stabilitás (min)
I. minta	2029	22,2
II. minta	2591	20,2
IV. minta	2161	26,8
VI. minta	2712	23,2

5.3.1.5.2 Habképző aktivitás és stabilitás

A fehérje izolátumok habképző tulajdonságait a 26. táblázat mutatja. A kukoricacsíra fehérjék habképző képessége nagyon jó, amikor a jól ismert szója fehérjékkel hasonlítjuk össze. Ebből a szempontból az IV. minta izolátuma (CO₂ + 7,5 % EtOH) rendelkezett a legmagasabb aktivitással és stabilitással. Ez a tény azt sugallja, hogy ezekben a rendszerekben a fehérjék a felelősek a hab képzéséért. A szuperkritikus CO₂-hoz etil-alkoholt keverve javul tehát az extrakció után visszamaradó őrlemény habképző tulajdonsága.

26. táblázat. A kukoricacsíra fehérje izolátumainak habzási tulajdonságai

Minta	Teljesítmény (mS/min)	Stabilitás (min)
I. minta	153	36,4
II. minta	159	42,2
IV. minta	221	54,0
VI. minta	205	38,8

5.3.1.5.3 Víz és olaj abszorpció

A 27. táblázat mutatja a fehérje izolátumok víz- és olajmegkötő képesség értékeit. Az extrakció után visszamaradt őrlemények 500-600 g víz/100 g minta értéket érnek el. Ez az olajmentesített kukoricacsíra őrlemények nagyobb szénhidrát tartalmának köszönhető. Az őrlemények esetében, az oldószer alkohol tartalmának növekedése kismértékű hatást gyakorol a megkötő képességekre. Ugyanez az irányvonal figyelhető meg a fenti izolátumok vízmegkötésénél.

27. táblázat. Az őrlemények és izolátumok víz- és olajmegkötése (g/100 g minta)

Minta	Vízmegkötés	Olajmegkötés
<i>Őrlemények</i>		
I. minta	526	250,1
II. minta	485	248,9
IV. minta	507	279,6
VI. minta	557	298,8
<i>Izolátumok</i>		
I. minta	193	172,2
II. minta	193	200,1
IV. minta	267	172,2
VI. minta	219	220,4

5.3.2 Olíwabogyó

5.3.2.1 Szárítási veszteség meghatározása

A kísérleti munkában az A minta esetében a nedves (1') és levegőn szárított (2') olíwabogyót, a B, C és D minta esetében az elkülönített magot (1) és bogyóhúst (2) vizsgáltam. A B minta apró zöld,

28. táblázat. Az olíwabogyó minták szárítási vesztesége (m/m%)

Minta	Szezon	Szárítási veszteség
A/1'	1997	47,65
A/2'	1997	5,12
B/1	1998	9,42
B/2	1998	29,00
C/1	1998	8,11
C/2	1998	39,12
D/1	1998	9,53
D/2	1998	57,91

a *C* minta közepes zöld és a *D* minta nagy fekete olívbogyó volt. A minták szárítási veszteségét a 28. táblázatban foglaltam össze.

5.3.2.2 A félüzemi szuperkritikus CO₂ extrakció

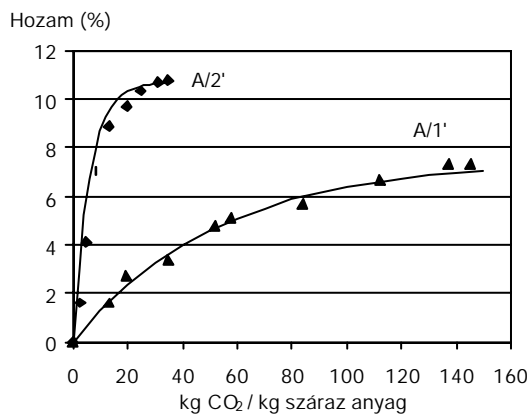
A szuperkritikus extrakciós előkísérletekhez az A/1' és A/2' mintákat használtam fel. Meghatároztam, hogy a vizsgált körülmények között mennyi anyag nyerhető ki, és hogy a darálásnak milyen hatása van az extrakció sebességére és a hozamra. A 29. táblázatban foglaltam össze az extrakciós paramétereket és a kihozatalt.

29. táblázat. Az olívbogyó minták szuperkritikus extrakciós kísérleteinek eredményei

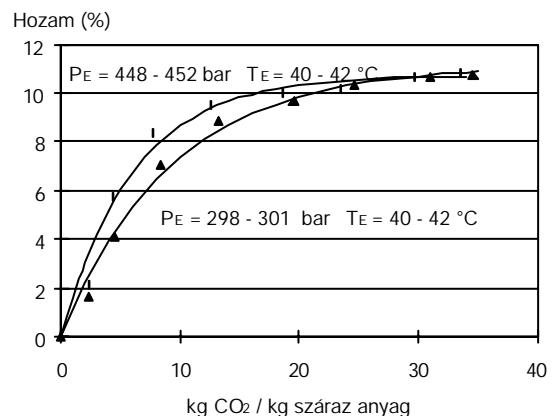
No.	Minta	P _E (bar)	T _E (°C)	Idő (min)	Fajlagos CO ₂ (kg CO ₂ /kg drog)	Kihozatal (%)
1.	A/1'	299-302	40-42	631	145,08	7,22
2.	A/2'	448-452	40-42	391	33,62	10,79
3.	A/2'	298-301	40-42	395	34,59	10,76
4.	*A/2'	448-452	40-42	248	23,11	12,22
5.	B/2	447-452	39-40	513	83,77	21,79
6.	B/1	447-451	39-40	295	92,59	14,75
7.	C/2	448-451	39-40	301	57,82	12,95
8.	D/2	448-451	39-41	164	38,84	3,47
9.	D/2	448-451	58-61	165	55,05	2,50
10.	C/1	447-451	38-39	239	147,32	15,79
11.	D/1	447-451	39-40	231	268,19	11,45

* darált (Ø=2 mm)

A 41. ábra mutatja a nedves (A/1') és levegőn szárított (A/2') minta azonos extrakciós körülmények (P_E = 300 bar, T_E = 40°C) mellett kapott kinyerési görbéit. Az A/1' mintából csak igen nagy fajlagos oldószer-felhasználással érhető el a 7,36 %-os hozam. Kb. 40 kg CO₂/kg száraz anyag oldószerrel az A/2' anyagból háromszor annyi zsíros olaj nyerhető, mint az A/1' mintából. Az extrakció sebességét és a folyamat gazdaságosságát nagymértékben meghatározza tehát a minta nedvességtartalma.



41. ábra. Olívaolaj kinyerése száraz (A/2') és nedves (A/1') mintákból

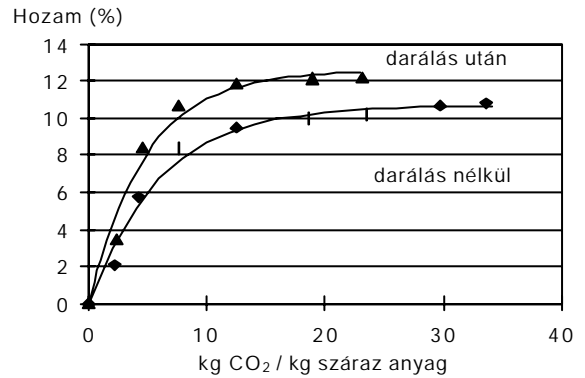


42. ábra. Olívaolaj oldódása különböző extrakciós nyomáson

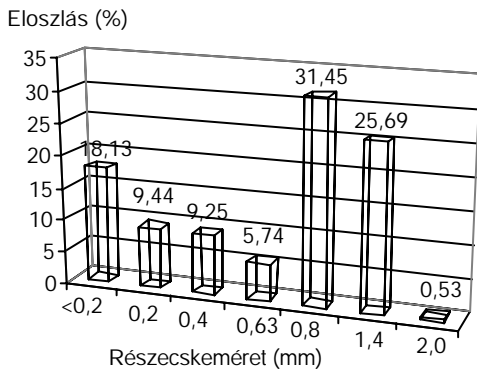
A 42. ábráról leolvasható az extrakciós nyomás extrakció sebességére gyakorolt hatása (A/2'). Az extrakciós nyomás növelése az extrakció sebességének növekedését eredményezte (a kinyerési görbe kezdeti szakaszának nagyobb a meredeksége). A vizsgált extrakciós nyomással nagyjából azonos hozam érhető el.

A szemcseméret hozamra gyakorolt hatásának vizsgálatához az A/2' mintát darálással készítettem elő az extrakcióhoz. A 43. ábráról látható, hogy ugyanolyan kísérleti körülmények között a szemcseméret növelése az extrakció sebességét és a hozamot is kedvezően befolyásolta.

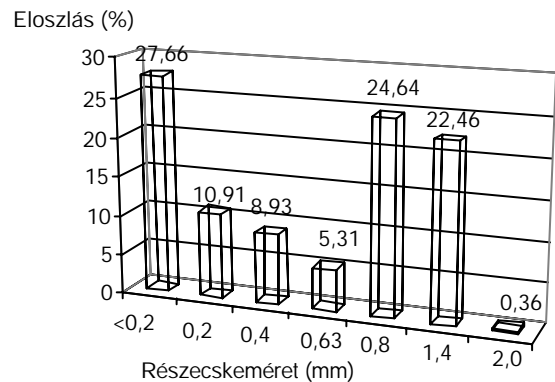
A B, C és D olívbogyók húsát kézzel a magról lefejtettem, és az így kapott a bogyóhúst, ill. magot külön-külön használtam fel a kísérleti munkákhoz. A minták magrészeinek részecskeméret-eloszlása az 44-46. ábrákon látható.



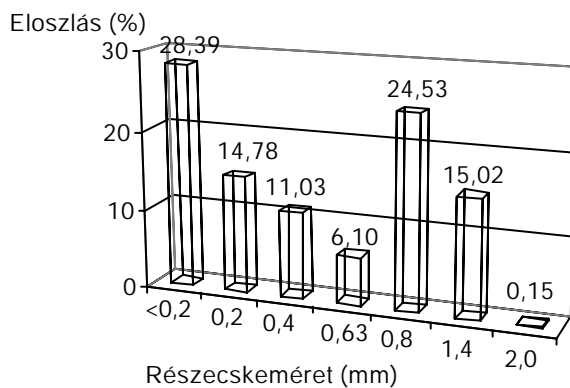
43. ábra. Olívaolaj extrakciója különböző részecskeméretű mintákból (A/2') (P_E= 448-452 bar, T_E= 40-42 °C)



44. ábra. A B/1 minta részecskeméret eloszlása

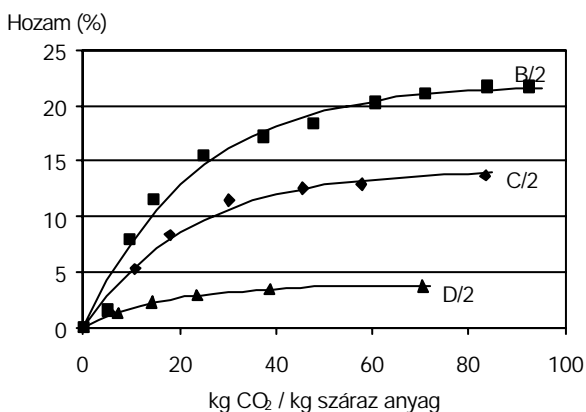


45. ábra. A C/1 minta részecskeméret eloszlása

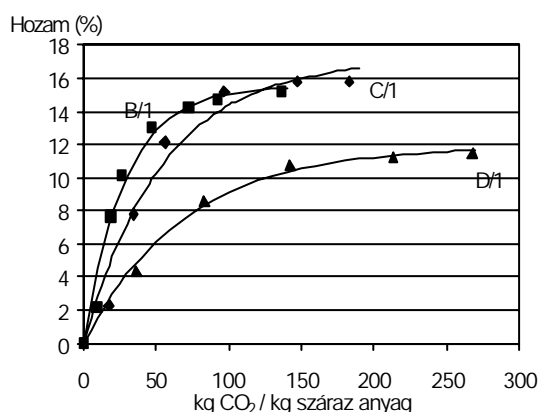


46. ábra. A D/1 minta részecskeméret eloszlása

Az előkísérletek eredményei alapján a további extrakciót 450 bar nyomáson és 40°C hőmérsékleten végeztem el, a szeparátorban 40 bar nyomást és 20°C hőmérsékletet beállítva. Az extrakciós hozamokat a 29. táblázat tartalmazza. A kinyerési görbék a 47. és 48. ábrákon láthatóak. A hozam a felhasznált nyersanyagtól függően változott. Legnagyobb hozamot a B/2 mintából nyertem. A D/2 minta szolgáltatta a legkevesebb kivonatot.



47. ábra. Olívaolaj kivonása különböző bogyóhús mintákból



48. ábra. Olívaolaj oldódása különböző magmintákból

A B/1 és C/1 mintából kb. ugyanakkora hozamot értem el. Az extrakció sebessége a B/1 minta extrakciójánál volt a legnagyobb, 50 kg CO₂/kg száraz anyag oldószerrel az összhozam kb. 86 %-a oldódott. A D/1 mintából jelentős fajlagos oldószerfelhasználás mellett is lényegesen kevesebb hozamot kaptam, mint a másik kettő minta esetében.

5.3.2.2.1 Az SFE maradék hexános extrakciója

A CO₂-os extrakció maradékát hexánnal újból extraháltam. A 30. táblázatban feltüntetett értékek azt mutatják, hogy a CO₂-os extrakció csaknem teljes mértékben alkalmas volt a bogyók magjából (B/1, C/1, D/1) az oldható anyagok eltávolítására, így a hexános hozam meglehetősen kicsi. A húsminták (B/2, C/2, D/2) esetében azonban hexános extrakcióval további igen jelentős hozamot értem el.

30. táblázat. Az SFE maradékokból hexános extrakcióval kapott olaj mennyisége

Maradék minta	Szárazanyag %	Soxhlet hexánnal (g/100 g sz.a.)
B/1	98,55	0,16
B/2	64,29	13,46
C/1	97,15	0,64
C/2	12,79	18,69
D/1	96,91	0,29
D/2	48,34	2,76

5.3.2.3 Különböző kivonási módszerek összehasonlítása

A különböző olívmintákból kapott oldószeres Soxhlet és CO₂-os extrakcióhoz tartozó hozamok értékeit a 31. táblázat mutatja.

Az A/1' mintából feltehetően annak nagy nedvességtartalma miatt hexános Soxhlet-extrakcióval kb. harmadannyi hozamot kaptam csak (3,48 %), mint az A/2' mintából. A hexános olaj világos zöld színű, savanyú szagú olaj volt. A zacskó aljáról vett nedves, savanyú szagú sötétbarna olívamasszából (*A/1') 2,65 % világos zöldes sárga, jellegzetes szagú zsírt nyertem. Az A/2' minta hexános Soxhlet-extrakciójával 12,10 % kihozatalt értem el (zöldes olaj). A darálással előkészített A/2' mintából CO₂-os extrakcióval 12,22 % hozamot kaptam. Az alkoholos extrakcióval jelentős mennyiségű kivonatot állítottam elő. Ennek elsődleges oka az alkohol poláros jellege, hiszen az alkohol olyan komponenseket is old, melyek a hexános vagy CO₂-os kivonatban nem találhatóak meg. A B/2. és C/2 mintánál nagyon hasonló volt a hexános és CO₂-os hozam, a D/2 mintánál a hozamokban kisebb eltérést tapasztaltam. A magminták (B/1, C/1, D/1) esetében a CO₂-os extrakciók minden esetben valamivel magasabb hozamot eredményeztek, mint a hexános kivonás.

31. táblázat. Olívbogyó minták extrakciója különböző oldószerekkel

Minta	Soxhlet hexánnal (g/100 g sz.a.)	Soxhlet alkohollal (g/100 g sz.a.)	SFE P _E =450 bar, T _E =40°C
A/1'	3,48	nem vizsgált	nem vizsgált
*A/1'	2,65	nem vizsgált	nem vizsgált
A/2'	12,10	nem vizsgált	10,79
**A/2'	nem vizsgált	nem vizsgált	12,22
B/1	13,463	18,633	15,23
B/2	21,519	36,118	21,79
C/1	14,347	19,428	15,79
C/2	13,633	34,516	13,68
D/1	8,666	15,341	11,45
D/2	4,927	31,314	3,52

* zacskó aljáról vett

** darált

5.3.2.4 Analitikai eredmények

5.3.2.4.1 Előkísérletek

A kivonatokban főként gliceridek voltak jelen, melyeket három különböző retenciós időhöz lehetett csoportosítani. A főkomponensek monogliceridek voltak, valószínűleg monoolein (O) és monolinolein (L). A második legnagyobb csoportot a három triglicerid alkotta, melyek közül a legjellemzőbb a trilinolein (LLL) volt. Az összes minta kis mennyiségű digliceridet (valószínűleg dilinoleint (LL)) is tartalmazott. Általánosan igaz, hogy a kivonatok az extrakció kezdetén jelentős monoolein tartalommal rendelkeztek, míg az extrakció előrehaladtával a kivonatokban megnőtt a trigliceridek mennyiségének aránya. Az azonosításhoz hiteles tiszta standard anyagokat használtam.

A $P_E = 450$ bar és $T_E = 40$ °C (2. sorozat, A/2'), illetve $P_E = 300$ bar és $T_E = 40$ °C (3. sorozat, A/2') extrakciós körülmények mellett kapott minták nagyjából megfeleltek a fent leírt kromatogramnak. A $P_E = 450$ bar és $T_E = 40$ °C (4. sorozat, A/2' –darált) mellett nyert mintákhoz kevesebb csúcs tartozott, noha azok területe jóval kisebb volt, mint a 2. és 3. sorozatoknál (32. táblázat).

Körülbelül $t_R = 3,25$ min retenciós időnél valamennyi kromatogramon volt egy nagy csúcs, amit az általam vizsgált standardokkal nem tudtam azonosítani. Először azt feltételeztem, hogy az a csúcs egy monogliceridé, azonban a 33. táblázat szerint nem találtam olyan komponenst, amelyiknek azt tulajdoníthatnánk. Ezért feltételezem, hogy ez a

32. táblázat. Az olívaolajokban mért gliceridek becsült koncentrációja (m/v%)

	Minta	O	LL	POP	OOO
$P_E = 450$ bar	2/1	12,8	0,5	1,0	2,4
$T_E = 40$ °C	2/2	7,0	1,5	1,6	6,2
2. sorozat	2/3	7,9	0,7	1,5	5,1
	2/4	7,0	2,8	2,9	9,4
	2/5	6,8	2,7	3,6	12,8
	2/6	8,9	1,7	6,6	12,2
	2/7-8	10,8	1,8		9,8
$P_E = 300$ bar	3/1	23,8	0,5	0,7	4,5
$T_E = 40$ °C	3/2	13,2	0,7	1,7	3,4
3. sorozat	3/3	8,7	0,5	1,4	2,7
	3/4	5,0	0,9	1,4	3,6
	3/5	5,1	2,5	3,6	9,3
	3/6	7,3	1,9	3,4	11,2
	3/7-8	2,4	1,5	1,9	5,1
$P_E = 450$ bar	4/1	13,6	1,2		10,1
$T_E = 40$ °C	4/2 *				
4. sorozat	4/3	8,6	1,1		9,9
	4/4	6,8	0,9		9,5
	4/5-6	-	1,8		8,3
Soxhlet-extrakció	A/1'	-	0,8	9,8	17,3
	A/2'	3,4	0,7	-	6,7

csúcs a szabad zsírsavakhoz tartozik, melyek más referenciák szerint nagy koncentrációban jelen vannak az olíva olajpogácsa olajában.

33. táblázat Standard gliceridek retenciós ideje

Glicerid	t_R (min)
monopalmitin (P)	3,75
monolinolein (L)	4,07
monoolein (O)	4,06
dipalmitin (PP)	5,32
dilinolein (LL)	5,77
tripalmitin (PPP)	6,84
gliceril-1,3 palmitát-2 oleát (POP)	7,28
gliceril-1,2 oleát-3 palmitát (OOP)	7,60
trilinolein (LLL)	7,60
triolein (OOO)	7,65

Ugyanolyan körülmények mellett megvizsgáltam a kereskedelemről beszerezhető „virgin” olíva olajat, hogy az irodalomból ismert gliceridek mennyiségét ellenőrizzem. A gázkromatogramok $t_R=4,07, 5,77$ és $7,67$ min retenciók időnél három csúcsot mutattak, melyek a monooleinnek (O), dilinoleinnek (LL) és trioleinnek (OOO) feleltek meg. A triolein számított koncentrációja 78%, a monooleiné 19%, a dilinoleiné 1,6% volt.

5.3.2.4.2 Kihozatali kísérletek

A szuperkritikus extrakcióval és Soxhlet extrakcióval kapott olívaolaj mintákat szuperkritikus fázisú kromatográfia (SFC), nagynyomású folyadékkromatográfia (HPLC) és gázkromatográfia (GC) segítségével analizáltam.

Gliceridösszetétel meghatározása

A különböző olajbogyókból származó mintákban a gliceridek és az olajsav %os megoszlását szuperkritikus fluid kromatográfiával (SFC) határoztam meg (34. táblázat). A Kís. oszlop első tagja a szuperkritikus extrakciós kísérlet számát, a „/” utáni szám a mintavételezés számát mutatja.

A kivonatok - főkomponensei trigliceridek (triolein (OOO), gliceril-1,2 oleát-3 palmitát (OOP)) voltak. A minták kis mennyiségű gliceril-1,3 palmitát-2 oleátot (POP) és olajsavat is tartalmaztak. A bogyóhúsból (B/2, C/2, D/2) kapott kivonatok összetételében a szuperkritikus extrakció előrehaladtával jelentős különbség nem mutatkozott. A magok (B/1, C/1, D/1) extrakciójánál az látható, hogy a B/1 minta etanolos extrakciójával kapott kivonatban a jellemző 1-2 % helyett 17,5 % POP-t mértem.

34. táblázat. Az olívaolajok glicerid és az olajsav koncentrációja (m/m%)

Minta.	Kís.	m/m %			Olajsav
		OOO	OOP	POP	
B/1	6/1	48,0	12	0	2,8
	6/2	50,0	11	1,2	0,7
	6/3	65	1	0	0,7
	6/4	45	33	2,7	1,2
	6/5	47	14	2,5	0,4
	6/6	53	13	0	0,8
	6/7	66	0	0	0
	17	66	18	1,2	1,0
	18	56	7	17,5	0,7
B/2	5/1	43	23	2,5	6,4
	5/2	43	21	2,0	2,0
	5/3	46	22	2,2	2,0
	5/4	44	21	2,0	1,4
	5/5	30	15	1,6	1,2
	5/6	39	20	2,1	1,7
	5/7	43	20	2,0	2,4
	5/8	40	20	2,4	1,6
	5/9	45	22	2,5	2,0
C/1	15	50	23,2	2,2	1,3
	10/1	58,5	22,4	0	0,7
	10/2	54	20	2,2	3,2
	10/3	50,5	19	0	0,4
	10/4	64	0	0	0,2
	10/5	50,6	15	14	0,2
C/2	7/1	46	24	2,5	3,2
	7/2	40	21	0	1,2
	7/3	41	22	2	1,2
	7/4	46	25	0	1,2
	7/5	33	17	1,5	0,8
	7/6	30	12	1,2	0,1
	19	45	23	2,4	1,1
	20	52	25	0	2,6

O: olein P: palmitin

Szkvalén tartalom meghatározása

A különböző minták szuperkritikus extrakcióval és Soxhlet-extrakcióval kapott kivonatainak szkvalén tartalmát GC-vel határoztam meg (35. és 36. táblázat). A Kís. oszlop első tagja a szuperkritikus extrakciós kísérlet számát, a "I" utáni szám a mintavételezés számát mutatja. A kivonatok többsége az extrakció előrehaladtával a növekvő %-ban tartalmazott szkvalént. A különböző mintákból hexános Soxhlet extrakcióval nyert olajok közül legjelentősebb szkvalén tartalma a B/1 és B/2 mintából előállított olajoknak volt (36. táblázat).

35. táblázat. Az olívmintákból nyert olajok szkvalén tartalma

Minta	Kís.	Extrakciós idő (min)	Szkvalén (mg/g)
B/1	6/1	32	0,36
	6/2	64	0,26
	6/3	87	1,10
	6/4	149	1,23
	6/5	233	1,45
	6/6	295	-
	6/7	366	-
B/2	5/1	32	1,24
	5/2	64	0,32
	5/3	98	0,25
	5/4	160	0,22
	5/5	237	0,21
	5/6	299	0,22
	5/7	375	0,30
	5/8	436	1,46
	5/9	513	3,01
C/1	10/1	32	0,75
	10/2	64	0,39
	10/3	98	0,05
	10/4	139	-
	10/5	160	-
C/2	7/1	32	0,24
	7/2	64	0,19
	7/3	105	0,54
	7/4	166	1,84
	7/5	241	-
	7/6	303	-
	7/7	378	-
D/1	11/1	42	1,26
	11/2	93	0,21
D/2 T _E =40 °C	8/1	32	0,22
	8/2	64	0,99
	8/3	102	0,83
	8/4	164	1,21
D/2 T _E =60 °C	9/1	32	0,64
	9/2	63	0,22
	9/3	103	-

36. táblázat. A különböző mintákból Soxhlet extrakcióval nyert olajok szkvalén tartalma

Kísérlet	Minta	Oldószer	Szkvalén (mg/g)
15	B/2	hexán	2,77
17	B/1	hexán	2,62
18	B/1	etanol	nem mérhető
19	C/2	hexán	0,25
20	B/2	etanol	0,21

α -tokoferol tartalom meghatározása

A különböző mintákból származó kivonatokban az α -tokoferol tartalmat HPLC módszerrel határoztam meg (37. és 38. táblázat). A Kís. oszlop első tagja a szuperkritikus extrakciós kísérlet számát, a "I" utáni szám a mintavételezés számát mutatja.

Az SFE kivonatok többségénél az extrakció előrehaladtával a minták α -tokoferol %-os tartalma kismértékben növekedő tendenciát mutatott.

A különböző mintákból Soxhlet extrakcióval nyert olajok közül legjelentősebb α -tokoferol tartalma a B/2 mintából etanollal előállított olajnak volt (38. táblázat).

37. táblázat. Az olívamintákból nyert olívaolajok α -tokoferol tartalma

Minta	Kís.	Extrakciós idő (min)	α -tokoferol (mg/g)
B/1	6/1	32	-
	6/2	64	0,05
	6/3	87	0,04
	6/4	149	0,04
	6/5	233	-
	6/6	295	-
	6/7	366	-
B/2	5/1	32	0,06
	5/2	64	0,04
	5/3	98	0,04
	5/4	160	0,04
	5/5	237	0,05
	5/6	299	0,06
	5/7	375	0,07
	5/8	436	0,08
	5/9	513	0,07
C/2	7/1	32	0,03
	7/2	64	0,06
	7/3	105	0,06
	7/4	166	0,09
	7/5	241	0,07
	7/6	378	-
D/1	11/1	42	0,11
	11/2	93	0,09
D/2 $T_E=40\text{ °C}$	8/1	32	0,07
	8/2	64	0,06
	8/3	102	0,07
	8/4	164	0,06
D/2 $T_E=60\text{ °C}$	9/1	32	0,05
	9/2	63	0,06
	9/3	103	0,04

38. táblázat. Különböző mintákból Soxhlet extrakcióval nyert olajok α -tokoferol tartalma

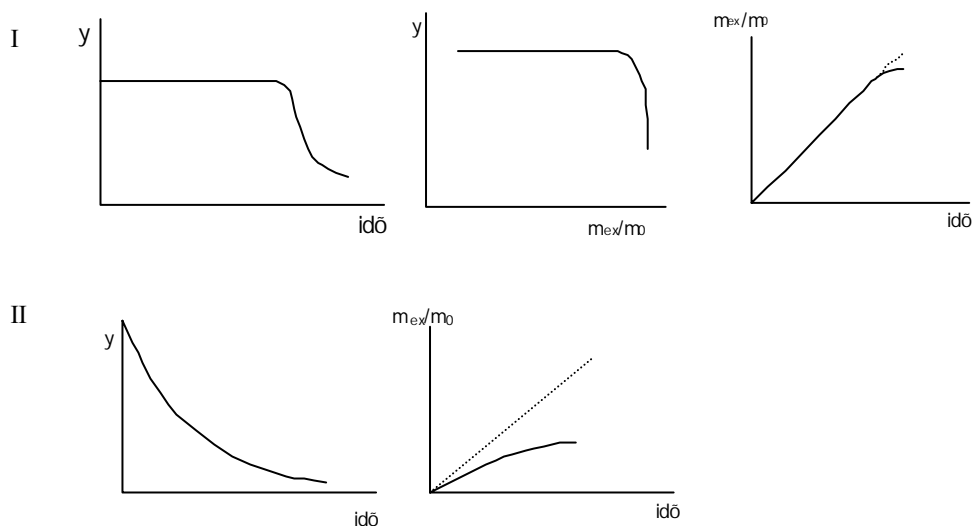
Kísérlet	Minta	Oldószer	α -tokoferol (mg/g)
15	B/2	hexán	0,03
17	B/1	hexán	0,04
18	B/1	etanol	0,04
19	C/2	hexán	0,06
20	B/2	etanol	0,17

5.4 Anyagátadási folyamatok modellezése

5.4.1 Elméleti áttekintés

Az extrahálendő anyaggal töltött ágyból távozó oldatban az oldott anyag koncentrációja (y) az extrakció előrehaladtával, azaz az idővel változik (49. ábra).

A gyakorlatban nagyjából kétféle változat figyelhető meg, melyeket már többen modelleztek is [179-189]. Az első típusban az extrakció kezdeti szakaszában állandósult állapot alakul ki egy közel konstans y értékkel (49. ábra – *I.* eset). A második típusnál nincs ilyen állandó kezdeti állapot, az egész folyamatban nem stacionárius állapot uralkodik, és az y az extrakció előrehaladtával fokozatosan csökken (49. ábra – *II.* eset).



49. ábra: Az extraktorból kilépő oldatban mérhető koncentráció változása az idő függvényében (*I.* - van kezdeti állandósult állapot, *II.* - nincs kezdeti állandósult állapot) m_{ex} a kezdeti m_0 oldható anyagból kinyert anyag tömege

Feltételezhető, hogy a fluid fázisban az y koncentráció időbeli változása 3 lépésen keresztül történik: egy kezdeti első szakaszt, ahol az extrakció az alapanyag külső felületéről történik, két lassú lépés követ, amelyekben a diffúzió a részecskén belüli pórusokon keresztül megy végbe. Az első lassú szakaszban a nem kötött (így könnyen oldódó) anyagok nyerhetők ki, míg a második lépcsőben a kötött, nehezebben oldható anyagok is oldódnak.

Ha a részecske felszínén található oldható komponensek oldószer főtömegébe történő vándorlása (külső diffúzió) az anyagátadási folyamat szempontjából a sebességmeghatározó lépés, akkor a művelet leegyszerűsíthető egy tipikus filmen keresztül végbemenő anyagátadásra.

Az extraktor térfogategységében (dv) egységnyi idő alatt oldódó anyag tömegére (dm_{ex}) az alábbi egyenlet írható fel:

$$dm_{ex} = k_f a (y_{\infty} - y) dv \quad (1)$$

Az exrahálható anyag dv térfogatelemében az oldható anyag oldószerbe történő oldódásának sebessége tehát függ az egyensúlyi koncentráció (y_{∞}) és az térfogategységen belüli oldószerben lévő oldott anyag koncentrációjának (y) különbségétől, az egységnyi térfogatban anyagátadás szempontjából hasznos anyagátadási felülettől (a) és egy anyagátadási koefficiensről (k_f), amelyek a külső diffúzió kontrollálta folyamat esetén az oldószerfilm anyagátadási koefficiense.

Ha az oldószer dugattyúszerűen áramlik és eltekintünk az oldott anyag tengelyirányú visszakeveredésétől (axiális diszperzió), akkor az extraktor térfogategységére a következő egyenlet írható fel:

$$dm_{ex} = \dot{V} dy \quad (2)$$

ahol \dot{V} a térfogatáram és dy az oldott anyag koncentrációjának növekedése a dv térfogategységen áthaladó oldószeráramban.

Ha a körülmények olyanok, hogy az (1) egyenletben szereplő k_f és y_{∞} az ágyban felfelé haladva állandó, a (2) egyenletből az alábbi egyenlet adódik:

$$\dot{V} dy = k_f a (y_{\infty} - y) dv \quad (3)$$

amely az extraktor aljától a tetejéig integrálva az alábbiakat adja:

$$\int_0^y \frac{dy}{y_{\infty} - y} = \int_0^t k_f a dt \quad \frac{dv}{\dot{V}} = dt$$

$$-\ln \frac{y_{\infty} - y}{y_{\infty} - 0} = k_f a t$$

$$\frac{y_{\infty} - y}{y_{\infty}} = e^{-k_f a t} \quad \dot{V}$$

$$\overline{y} = 1 - e^{-k a t} \quad (4)$$

ahol y az oldott anyag koncentrációja a fluid fázisban (kg/m^3), y_{∞} az egyensúlyi fluid fázis koncentrációja (kg/m^3), a (m^2/m^3) egy konstans (magába foglalja az anyagátadás szempontjából hasznos felületet), k_f a sebességi vagy anyagátadási koefficiens (m/s) és t_0 az üres oszlopra számított tartózkodási idő. $t_0 = (V_{max} / \dot{V}) = (L / U_s) = (L / \varepsilon U)$, ahol V_{max} az ágy teljes térfogata, \dot{V} a térfogatáram, L az ágy magassága, U_s az üres oszlop keresztmetszetére számított sebesség, U a hézagok közötti átlagsebesség, ε a hézagtérfogat. A (4) egyenlet az 1. eset (49. ábra) első szakaszának leírására alkalmas.

5.4.2 A kísérleti eredmények matematikai leírása

A kísérleti munkákban felhasznált különböző növényi anyagok szuperkritikus extrakciójával a nyomás és hőmérséklet értékektől függően különböző minőségű növényi kivonatok állíthatók elő.

A kinyerési görbék (kihozatal versus fajlagos oldószeráram (kg CO₂/kg száraz anyag) vagy extrakciós idő (min)) minden esetben hasonló alakúak. A görbék egy kezdeti közelítőleg lineáris emelkedő szakasszal és a végső hozam által meghatározott vízszintes vonalhoz aszimptotikusan görbülő szakasszal jellemezhetőek. Az első lineáris rész a végrehajtott extrakció körülményei között fennálló kvázi-egyensúlyi állapotot mutatja, melynek meredeksége az extrakció során fennálló egyensúlyi állapotokra jellemző oldékonysággal arányos. A második részhez tartozó görbét az extrakció végén a szilárd fázisban zajló diffúzió határozza meg. Ekkor az extrakció sebessége (meredekség) gyorsan csökkent, mivel az olaj a belső zárt sejtekből nehezebben nyerhető ki.

Ha a belső diffúzió a sebesség-meghatározó részfolyamat, célszerű a mérlegegyenletet a szilárd anyagra felírni. Feltételezve, hogy az extrakció sebessége arányos a vázanyagban maradt oldható anyag koncentrációjával (lineáris modell). Az első-rendű reakciók analógiájára felírható:

$$\frac{dx}{dt} = -k x \quad (5)$$

ahol x az oldható anyag koncentrációja a szilárd anyagban (kg/kg), t az extrakciós idő (s), k a látszólagos sebességi együttható (1/s).

Az (5) egyenlet integrálásával a következő összefüggés kapható:

$$\frac{x}{x_0} = e^{-k t} \quad (6)$$

ahol x_0 az oldható anyag koncentrációja a szilárd fázisban az extrakció kezdetén (kg/kg).

Megszorozva a (6) egyenletben szereplő számlálót és nevezőt a szilárd anyag mennyiségével (m_s) és kifejezve az extrakciós hozamot:

$$\frac{m_s x}{m_s x_0} = \frac{\text{maradék oldható anyag}}{\text{kezdeti oldható anyag}} = e^{-k t} \quad (7)$$

$$\frac{m_s x_0 - m_s x}{m_s x_0} = \frac{\text{extrahált anyag}}{\text{kezdeti oldható anyag}} = 1 - e^{-k t} \quad (8)$$

Az extrakciós hozamot a kezdeti szárazanyagra (m_s kg drog) szokták vonatkoztatni, és mivel az extraktum mennyiségét szokták mérni, Y -nal jelölik (az angol „yield” szóból):

$$Y = Y_{\infty} (1 - e^{-kt}) = x_0 (1 - e^{-kt}) \quad (9)$$

ahol Y a t idő alatt a fluíd fázissal kihozott anyag mennyisége (kg/kg), Y_{∞} az oldható anyag teljes mennyisége (végtelen idejű extrakcióval elérhető hozam) (kg/kg), k a sebességi vagy anyagátadási koefficiens (1/s), t az extrakció ideje (s).

A kísérleti eredmények matematikai leírására a (9) egyenletet használtam. Az eredményekre legjobban illeszthető nem-lineáris egyenletekből meghatároztam az anyagátadásra jellemző Y_{∞} és k paramétereket. A görbeillesztést a STATISTICA program *Non-linear regression* programrészének felhasználásával végeztem el.

Az anyagátadás vizsgálatánál az extrakcióval előállított termék minőségétől és mennyiségétől függően az alábbi 3 esetet vizsgáltam:

- kis mennyiségű, egynemű hatóanyag (pl. illóolaj – muskotályzsálya, görögzsálya),
- nem egynemű hatóanyag (pl. illóolaj + viaszos rész – görögzsálya, körömvirág, őszi margitvirág),
- nagy mennyiségű, egynemű hatóanyag (pl. zsíros olaj - kukoricacsíra, olíva).

Az extrakciós hozamot igen gyakran nem az idő, hanem a felhasznált oldószer (kg CO₂/kg száraz anyag) függvényében ábrázolják. A (9) összefüggés ekkor is alkalmazható, mivel állandó CO₂ tömegáram esetén a felhasznált oldószer arányos az idővel.

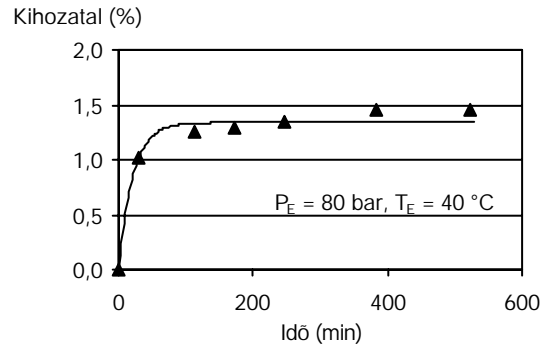
5.4.2.1 Kis mennyiségű, egynemű hatóanyag

Az illóolajos növényekből szuperkritikus extrakcióval kis nyomáson kapott hozam összemérhető a vízgőz-desztilláció hozamával. A kapott olaj a desztillált olajhoz hasonlóan jórészt illékony komponenseket tartalmaz. A (9) összefüggést használva a kísérleti eredményekre illeszthető görbéből az Y_{∞} és k állandók megadhatóak (39. táblázat). Az illeszkedés jóságát az R (korrelációs koefficiens) mutatja.

39. táblázat. Illóolaj extrakció modellezése: a becsült modell paraméterek

Növény	Kísérleti körülmények	Y_{∞}	k	R
Muskotályzsálya	$P_E = 100$ bar $T_E = 45$ °C	0,18102	0,03220	0,99302
Görögzsálya	$P_E = 80$ bar $T_E = 40$ °C	1,33846	0,047121	0,99291

Az illesztett görbék a 13. (lásd 40. oldalon) és az 50. ábrákon láthatóak. Megállapítottam, hogy a kevés számú mérési pont ellenére mindkét görbe jól illeszkedik a kísérleti eredményekre, azaz az eredmények a vizsgált modellel jól leírhatók.



50. ábra. A görögzsálya kísérleti eredményeire illesztett görbe

5.4.2.2 Nem egynemű hatóanyag

Frakcionálás

Az illékony és nem illékony komponensek fluid fázisban mérhető koncentrációja időbeni változásának leírására a következő kétkomponensű egyszerűsített egyenletet használtam:

$$Y = Y_{1\infty} (1 - e^{-k_1 t}) + Y_{2\infty} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (10)$$

ahol $Y_{1\infty}$ és $Y_{2\infty}$ a viaszos és illó komponensek teljes mennyisége (kg/kg), k_1 és k_2 a sebesség vagy anyagátadási koefficiens (1/s), Y a t ideig kioldott anyag mennyisége (kg/kg), és t a kísérlet ideje (s). Az egyenlet jobb oldalán szereplő első tag a nem illékony komponensekben dús frakció kinyerését, a második tag az illékony komponensekben dús frakció kinyerését írja le. Az $Y_{1\infty}$, $Y_{2\infty}$, k_1 és k_2 konstansok a kísérleti eredményekre illeszthető görbék alapján megadhatóak (40. táblázat). Az illesztett görbét a 16. és 17. ábrák mutatják (lásd 43. oldal).

40. táblázat. A becsült modell paraméterek (görögzsálya)

Kísérleti körülmények	Y_{∞}	k	R
$P_E = 300 \text{ bar}, T_E = 45 \text{ °C}$	5,534990	0,012092	0,99976
$P_{SZ-1} = 80 \text{ bar}, T_{SZ-1} = 30-40 \text{ °C}$	$Y_{1\infty}=4,451542$	$k_1=0,011288$	0,99901
$P_{SZ-2} = 20 \text{ bar}, T_{SZ-1} = 20 \text{ °C}$	$Y_{2\infty}=1,102431$	$k_2=0,015173$	0,99431
$P_E = 300 \text{ bar}, T_E = 45 \text{ °C}$	4,895883	0,011702	0,99897
$P_{SZ-1} = 90 \text{ bar}, T_{SZ-1} = 30-40 \text{ °C}$	$Y_{1\infty}=2,297509$	$k_1=0,010385$	0,99880
$P_{SZ-2} = 20 \text{ bar}, T_{SZ-1} = 20 \text{ °C}$	$Y_{2\infty}=2,588320$	$k_2=0,013319$	0,99366

A mérési pontokra illeszthető görbék jól illeszkednek, a kísérleti eredmények leírhatók a vizsgált modellel. Az Y_{∞} , valamint az $Y_{1\infty}$ és $Y_{2\infty}$ értékek összege kismértékben tér el a valóságos (mért) értékektől (eltérés kb. 4, ill. 2 %) (41. táblázat).

41. táblázat Számított és mért Y értékek

Y_{∞}	$Y_{1\infty}+Y_{2\infty}$	$Y_{mért}$
5,535	5,553	5,792
4,896	4,886	5,003

A görögzsálya frakcionált szeparálással kapott termékeinek arányát az első szeparátor nyomása határozta meg, így az első szeparátor nyomása nagyban befolyásolja az Y_{∞} paramétereket. Megállapítottam, hogy $Y_{2\infty}$ egyenes arányban, míg $Y_{1\infty}$ fordított arányban változik az első szeparátor nyomásával. Ez azt jelenti, hogy növelve az első szeparátor nyomását, a kevésbé illékony komponensek egy része továbbmegy második szeparátorba, és növeli az ott összegyűjtött extrakt mennyiségét (így $Y_{2\infty}$ értéke is nagyobb). k_1 és k_2 fordított arányban függnek az első szeparátor nyomásától. Az illékony komponensekben gazdag frakciókhoz tartozó k_2 mindkét beállításnál nagyobb, mint a nem illékony komponensekhez tartozó k_1 .

A nem illékony komponensekben dús körömvirág frakció kísérleti eredményei, valamint a totál extrakció eredményei is jól leírhatók a vizsgált modellel. A totál extrakcióhoz tartozó Y_{∞} érték (5,557) kismértékben tér el a mért Y értéktől (5,220) (42. táblázat).

42. táblázat. Körömvirág kivonatok frakcionálása: a becsült modell paraméterek

Kísérleti körülmények	y_{∞}	k	R
$P_E = 450$ bar, $T_E = 60$ °C	5,557384	0,012237	0,99751
$P_{SZ-1} = 90$ bar, $T_{SZ-1} = 30-40$ °C	$y_{1\infty}=4,302223$	$k_1=0,015432$	0,99728
$P_{SZ-2} = 20$ bar, $T_{SZ-1} = 20$ °C	itt a vizsgált modell nem illeszthető		

Az őszi margitvirág frakcionálásához tartozó kísérleti eredmények jól leírhatók a vizsgált modellel, a görbék a mérési pontokra jól illeszkednek. Az Y_{∞} (4,264) és az $Y_{1\infty}$ és $Y_{2\infty}$ értékek összege (4,296) csak kismértékben tér el a valóságos (mért) értéktől (4,260) (43. táblázat).

43. táblázat. Őszi margitvirág kivonatok frakcionálása: a becsült modell paraméterek

Kísérleti körülmények	y_{∞}	k	R
$P_E = 400$ bar, $T_E = 60$ °C	4,263638	0,018644	0,99925
$P_{SZ-1} = 85$ bar, $T_{SZ-1} = 30-40$ °C	$y_{1\infty}=3,467005$	$k_1=0,019308$	0,99985
$P_{SZ-2} = 20$ bar, $T_{SZ-1} = 20$ °C	$y_{2\infty}=0,828559$	$k_2=0,014712$	0,99402

A körömvirág és őszi margitvirág esetében tervezett kísérletsorozatot hajtottam végre, melynek során vizsgáltam az extraktor nyomásának és hőmérsékletének hatását a kihozatalra. Az Y_{∞} és k konstansok a kísérleti eredményekre illeszthető görbékkel határoztam meg (44. és 45. táblázat). A kísérleti tervek során kapott eredményekre illesztett görbék (51-54. ábra) a Mellékletben találhatóak.

44. táblázat. A körömvirág kinyerési görbéiből becsült model paraméterek

No.	Kísérleti körülmények	Y_{∞}	k	R
2	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,823674	0,019679	1,00000
3	$P_E = 450 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,300395	0,020304	0,99738
4	$P_E = 450 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5,288023	0,019628	1,00000
5	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,762175	0,020215	1,00000
6	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,088300	0,018996	0,99733
7	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,683732	0,017827	0,99936
8	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,493082	0,019143	0,99847
9	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,876742	0,020859	0,99791
10	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,295631	0,020594	0,99861
11	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,534073	0,018730	0,99851
12	$P_E = 450 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,957276	0,018381	0,99790
13	$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5,040689	0,017446	0,99846

45. táblázat. Őszi margitvirág extrakció: becsült modell paraméterek

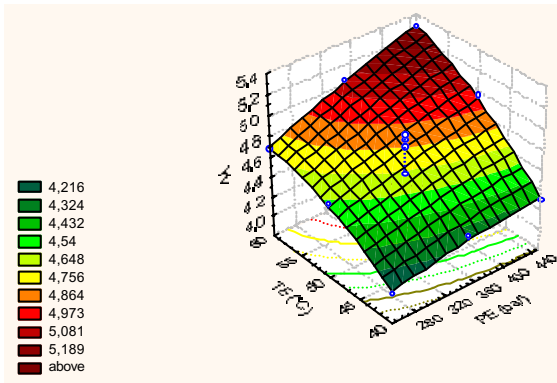
No.	Kísérleti körülmények	Y_{∞}	k	R
6	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,107124	0,024024	1,00000
7	$P_E = 400 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,418131	0,022425	0,99956
8	$P_E = 400 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5,159171	0,023164	0,99896
9	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,407086	0,021426	0,99929
10	$P_E = 100 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	2,921128	0,008972	0,99765
11	$P_E = 100 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,363270	0,064732	0,99984
12	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,308596	0,023544	0,99921
13	$P_E = 100 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,546116	0,024310	0,99951
14	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,038469	0,022631	0,99943
15	$P_E = 250 \text{ bar}, T_E = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,176798	0,021863	0,99612
16	$P_E = 400 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,656338	0,024341	0,99884

A kísérleti tervhez hasonlóan értékeltem a nyomás és hőmérséklet hatását az Y_{∞} modell paraméterre. A statisztikai vizsgálatok szerint, a szokásos $\alpha=0,05$ szignifikanciaszinten vizsgálva megállapítottam, hogy körömvirág esetében az Y_{∞} értékekre a hőmérséklet lineáris hatása szignifikáns, a nyomás lineáris hatása pedig közel esik az alkalmazott szignifikanciaszinthez. Őszi margitvirág esetében a nyomás lineáris és négyzetes hatásai nagymértékben szignifikánsak, a hőmérséklet és nyomás lineáris hatásai közötti kölcsönhatás ugyancsak szignifikáns. Az F-próbastatisztika szerint a zérustól szignifikánsan eltérő együtthatókkal felírt másodfokú modell (55. és 56. ábra) mindkét esetben adekvátnak bizonyult.

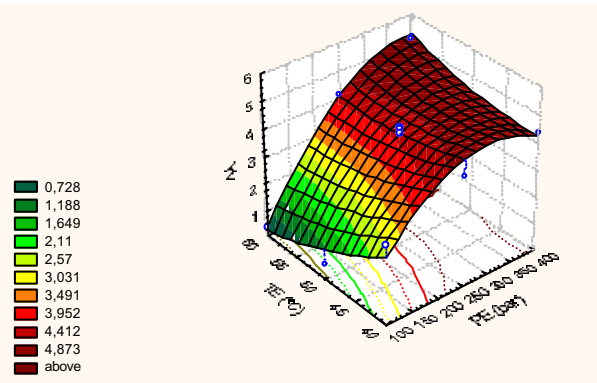
A kísérleti terv centrumában mért hozamot és a fő hatóanyag időbeni változását mutatja a 57. ábra. Az extrakciós kísérleti eredmények, illetve az egyes frakciók összfaradiol mennyiségének időbeli változása is jól leírható a modellel. Az extrakció, illetve a hatóanyag hozamára jellemző Y_{∞} értékek csak

46. táblázat. A faradiol kinyerése: a becsült modell paraméterek

Kísérleti körülmények	y_{∞}	k	R
$P_E = 350 \text{ bar}, T_E = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	4,823674	0,019679	1,00000
Összes faradiol	0,270664	0,018026	0,99832

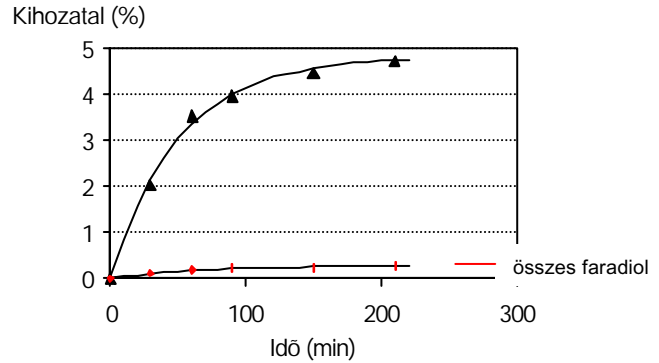


55. ábra. A nyomás és hőmérséklet hatása az Y_{∞} értékekre (körömvirág)



56. ábra. A nyomás és hőmérséklet hatása az Y_{∞} paraméterre (őszi marjitrin)

kismértékben tértek el a mért Y értékektől (extrakció - Y_{∞} : 4,824, $Y_{mért}$: 4,838; faradiol - Y_{∞} : 0,266, $Y_{mért}$: 0,268). Az illeszthető görbékől meghatározott paramétereket a 46. táblázat tartalmazza.



57. ábra. A körömvirág teljes kihozatalára ($P_E = 350$ bar, $T_E = 50$ °C) és a frakciók összfaradiol hozamára illeszthető görbék

5.4.2.3 Nagy mennyiségű, egynemű hatóanyag

A kukoricacsírával kapott kinyerési görbék első, lineáris része a végrehajtott extrakció körülményei között fennálló kvázi-egyensúlyi állapotot mutatja, melynek meredeksége az extrakció során fennálló egyensúlyi állapotokra jellemző oldékonysággal (b) arányos. Ebben a szakaszban az oldószer telítődik az olajjal. (Az állapot kvázi-egyensúlyi, mert az anyag nem érintkezik elegendően hosszú ideig az oldószerrel ahhoz, hogy a fizikai-kémiai értelemben vett telítési koncentrációt elérje.) A második részhez tartozó görbét az extrakció végén a szilárd fázisban végbemenő belső diffúzió határozza meg. További extrakcióval az extrakció sebessége (meredekség) gyorsan csökkent, mivel az olaj a belső zárt sejtekből nehezebben nyerhető ki.

A kukoricacsírával kapott kísérleti értékekre az alábbi modell illeszthető:

$$Y = b \cdot X \quad \text{ha } X \leq Y_{1\infty}/b \quad (11)$$

$$Y = Y_{1\infty} + Y_{2\infty} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{b}{2} \left(X - \frac{Y_{1\infty}}{b} \right) \right] \right\} \quad \text{ha } X > Y_{1\infty}/b \quad (12)$$

ahol Y a kivonat mennyisége (g olaj/100 g száraz kukoricacsíra), $Y_{1\infty}$ a kukoricacsíra felületén levő (szabad) olaj mennyisége (g olaj/100 g száraz kukoricacsíra), $Y_{2\infty}$ a kukoricacsíra részecskéinek belsejében lévő (kötött) olaj mennyisége (g olaj/100 g száraz kukoricacsíra), b az olajoldékonyság (g olaj/kg oldószer) és X a fajlagos oldószeráram (kg CO_2 /kg száraz kukoricacsíra).

A kísérleti eredményekre illeszthető görbék a 40. ábrán láthatóak (lásd 66. oldal). A kinyerési görbékből becsült modell paramétereket és azok 95 % konfidencia intervallumait a 47. táblázat mutatja.

Az olívbogyó mintákból a zsíros olaj szuperkritikus extrakcióval jól kivonható. A különböző mintákkal elvégzett kísérletek eredményeire illeszthető görbékből Y_∞ és k paraméterek meghatározhatók (48. táblázat).

47. táblázat. A kukoricacsíra extrakciójából becsült modell paraméterek ($\pm \Delta$ a 95 % konfidenciaszinten becsülve)

EtOH %	$Y_{1\infty}$	$\pm \Delta$	$Y_{2\infty}$	$\pm \Delta$	R
0	36,0	$\pm 6,6$	15,3	$\pm 9,6$	0,99898
2,5	24,9	$\pm 2,4$	25,5	$\pm 2,8$	0,99920
5,0	29,8	$\pm 9,8$	17,9	$\pm 12,8$	0,99442
7,5	0,0	$\pm 15,7$	50,2	$\pm 15,8$	0,98942
10,0	0,0	$\pm 32,8$	47,5	$\pm 32,9$	0,94580

48. táblázat. Az olíva kinyerési görbéiből becsült paraméterek

No.	Kísérleti körülmények	Y_∞	k	R	$Y_{mért}$
1	$P_E = 300 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (A/1')	7,039893	0,006476	0,98978	7,36
2	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (A/2')	10,78711	0,011229	0,99393	10,79
3	$P_E = 300 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (A/2')	11,38357	0,007688	0,99460	10,67
4	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (A/2')*	13,17252	0,012873	0,98494	12,14
5	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (B/2)	22,26754	0,006604	0,99126	21,79
6	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (B/1)	15,77887	0,010203	0,98805	15,23
7	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (C/2)	14,91548	0,007347	0,98959	13,68
8	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (D/2)	3,946126	0,012804	0,99875	3,75
9	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (D/2)	3,652845	0,008169	0,99389	3,28
10	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (C/1)	18,8593	0,008921	0,98358	15,79
11	$P_E = 450 \text{ bar}$, $T_E = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ (D/1)	12,35522	0,011903	0,99682	11,24

*darált

Megállapítottam, hogy a vizsgált minta kisebb nedvességtartalma és részecskemérete nagyobb Y_∞ és k értékeket eredményezett. A kísérleti eredményekre illeszthető görbéket a 41 és 43. ábra mutatja (lásd 70. és 71. oldal). A mintától nagymértékben függött, hogy mekkora hozammal állítható elő belőle zsíros olaj (Y_∞) és milyen gyorsan megy végbe az extrakció (k).

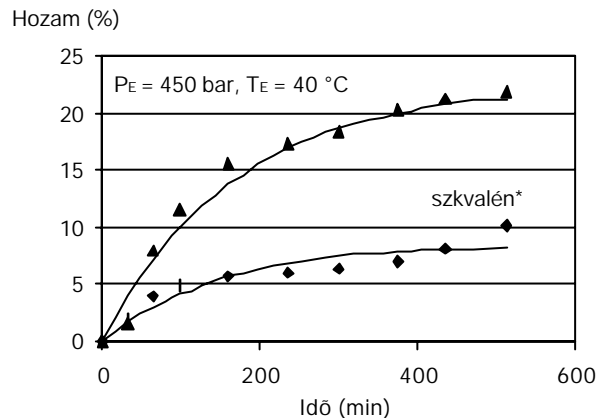
Ha a kinyerési görbe nem érte volna el a vízszintes határértéket, akkor Y_∞ jóval nagyobb lett volna, mint a leálláskor kapott érték ($Y_{mért}$). Ilyenkor érdemes összehasonlítást végezni a hexános extrakció hozamával is, mivel a hexános extrakció hozama jó becslést ad a szuperkritikus CO_2 -ban oldható anyag mennyiségére vonatkozóan.

A B/2 mintából $P_E = 450$ bar és $T_E = 60$ °C extrakciós beállítás mellett kapott extrakciós hozam és szkvalén hozam (mg/100 g száraz anyag) időbeni változása a vizsgált modellel jól leírhatók (58. ábra). Megfigyelhető, hogy az összes kivonható anyag, valamint a frakciókban meghatározott szkvalén oldódása időben egyszerre történt. Az extrakció, illetve a szkvalén hozamára jellemző Y_∞ értékek csak kismértékben tértek el a mért Y értékektől (extrakció - $Y_\infty = 22,27$,

$Y_{mért} = 21,79$; szkvalén - $Y_\infty = 0,085$, $Y_{mért} = 0,100$). Az illeszthető görbékből meghatározott

49. táblázat. A szkvalén kinyerése: az illeszthető görbékből becsült paraméterek

Kísérleti körülmények	Y_∞	k	R
$P_E = 450$ bar, $T_E = 60$ °C	22,2707	0,00603	0,99125
Szkvalén	0,0852	0,006897	0,94976



58. ábra. A B/2 olíva mintával kapott olaj kihozatalára és a szkvalén hozamára (*mg/100 g száraz anyag) illeszthető görbék

paramétereket a 49. táblázat tartalmazza. Az olívaolaj mintákban meghatározott tokoferol és gliceridek oldódása az összextrakt oldódásához hasonlóan leírható.

VI. ÖSSZEFOGLALÁS

A kísérleti munka során vizsgáltam a szuperkritikus extrakció megvalósíthatóságát különböző növényi kivonatok előállításában. Bemutattam a műveleti paraméterek extrakciós hozamra, illetve kiválasztott hatóanyag hozamra (célfüggvények) gyakorolt hatását, továbbá közelítő, matematikai modell segítségével leírtam a kísérleti eredményeket. Az alábbiakban foglalom össze a munka eredményeit és a fontos következtetéseket.

Kettő illóolajos növényt (muskotályzsálya, görög zsálya), kettő illó és nem illó hatóanyagot egyaránt tartalmazó növényt (körömvirág, őszi margitvirág), és két zsíros olajos növényi anyagot (kukoricacsíra, olívbogyó) választottam a vizsgálatokhoz. A laboratóriumi és kisüzemi szuperkritikus extrakciós kísérletekhez CO₂ oldószert használtam. Néhány kísérletben segédoldószert alkalmaztam. Az extrakció során az olaj mellett megjelenő vizet fizikai úton választottam el a terméktől és annak a mennyiségét a hozam számításához nem vettem figyelembe.

1. A friss muskotályzsálya (*Salvia sclarea* L.) herbából kis nyomáson (100 bar) világossárga színű, illóolajban dús, kissé zsíros anyagot állítottam elő, amelynek megjelenése eltér a higan folyó desztillációs olajétól. A termékek összetételében lényeges különbségeket találtam: i) A CO₂-os kivonatra jóval nagyobb linalil-acetát : linalool arány jellemző (kb. 13-szorosa az illóolajos aránynak), ezért a kivonat igen jó minőségű. ii) A CO₂-os termék jelentős mennyiségű szkláreolt tartalmazott, míg desztillációval az nem nyerhető ki. iii) Az illóolajra magas α -terpineol tartalom jellemző. A szuperkritikus extrakció hozama (0,19 g extrakt/100 g friss herba) összemérhető a vízgőz-desztillációval elért hozammal (0,11 ml olaj/100 g friss herba). A muskotályzsályából nyert kivonat tehát jó minőségű, illóolajban gazdag, ezért kozmetikai és élelmiszeripari célú felhasználásra javasolható.
2. A görög zsálya (*Salvia triloba* L.) oldható komponenseit az extrakciós nyomás lépcsőzetes növelésével, illetve a teljes extrakt lépcsőzetes szeparálásával frakcionáltam. Az extraktor nyomása nagymértékben meghatározta a kivonat minőségét és mennyiségét. Kis nyomáson a legillékonyabb komponensek oldódtak, ugyanakkor a nyomás növelésével az illékony komponensek mellett a kevésbé illékony összetevők egy része is oldhatóvá vált, és mennyiségük az extrakciós nyomással jelentősen nőtt. A lépcsős CO₂-os extrakcióval kapott hozamot (6,74 g extrakt/100 g száraz drog) összehasonlítottam egyéb kivonási módszerek hozamaival (vígőz-desztilláció: 1,98 ml olaj/100 g száraz drog, hexános Soxhlet-extrakció: 6,87 g extrakt/100 g száraz drog). A lépcsős extrakció első fázisában előállított illóolajban dús

kivonat (I) összetétele nagyon hasonló volt a desztillált olaj (II) összetételéhez. Mindkét olajos termék fő komponensei az 1,8-cineol (I: 33,1%, II: 38,9%), kámfor (I: 8,1%, II: 8,4%), α -terpineol (I: 3,7%, II: 4,9%), α -pinén (I: 4,3%, II: 5,9%), β -pinén (I: 3,2%, II: 4,4%) voltak. Frakcionált szeparálásnál az első szeparátor nyomása határozta meg második szeparátorban kiváló anyag mennyiségét és összetételét. A CO₂-os extrakcióval előállított illóolajos görögzsálya kivonatok gyógyászati felhasználás szempontjából előnyös tulajdonságokkal rendelkeznek, ezért célszerű lenne ezt a felhasználási lehetőséget megvizsgálni.

3. A körömvirág (*Calendula officinalis* L.) szuperkritikus extrakciós kísérleteiben a fajlagos oldószer-felhasználás, az elérhető hozam és az extrakció sebessége nagymértékben függött a kiindulási anyagok minőségétől. Meghatároztam a műveleti paraméterek lehetséges tartományát, amelyben 3² kísérletterv segítségével megvizsgáltam a műveleti paraméterek extrakciós hozamra, illetve kiválasztott hatóanyag hozamra (faradiol) gyakorolt hatását. Megállapítottam, hogy mindkét célfüggvény esetében a hőmérséklet lineáris hatása szignifikáns, a nyomás lineáris hatása közel esik az általában alkalmazott szignifikancia szinthez, a hőmérséklet és nyomás négyzetes hatása, valamint a hőmérséklet és nyomás között fellépő kölcsönhatás nem szignifikáns. A legnagyobb hozam, illetve faradiol hozam ugyanazon paraméterek mellett érhető el ($P_E = 450$ bar, $T_E = 60$ °C). Állandó extrakciós nyomáson frakcionált szeparálást végeztem. A szuperkritikus extrakcióval kapott kihozatal (5,27 g extrakt/100 g száraz drog) összemérhető a hexános Soxhlet-extrakció kihozatalával (6,37 g extrakt/100 g száraz drog), míg az alkoholos Soxhlet-extrakcióval jóval nagyobb hozamot (42,39 g extrakt/100 g száraz anyag) kaptam a poláros komponensek jelenlétéből adódóan. A desztillált olaj és az illóolajos CO₂-os kivonatok összetételében lényeges eltéréseket nem találtam. A különböző extrakciós körülmények között kapott kivonatokban a nagyértékű faradiol mennyisége (5,30 - 5,50 g/100 g kivonat) csak kismértékben különbözött. Az alkoholos kivonat faradiol-észter tartalma (0,10 g/100 g kivonat) mintegy két nagyságrenddel kisebb, mint a CO₂-os frakcióé (12,00 g/100 g kivonat). A körömvirág olajos kivonatai kiemelt terápiás értékűek, ezért gyógyászati készítményekhez használhatók. Kozmetikai célú felhasználásukat támogatja, hogy a kivonatban jelenlévő nem illékony zsíros, viaszos összetevők és illékony komponensek többszörös funkciót képesek betölteni a végtermékben. A körömvirág CO₂-os kivonatát a Gradiens Kft. évek óta használja hatóságilag engedélyezett gyógy- és kozmetikai termékek gyártásához.
4. Az őszi margitvirággal (*Tanacetum parthenium* L.) elvégzett szuperkritikus extrakciós kísérletekben meghatároztam a vizsgált műveleti paraméterek lehetséges tartományát,

amelyben 3^2 kísérletterv segítségével megvizsgáltam a műveleti paraméterek extrakciós hozamra, illetve hatóanyag (partenolid) hozamra gyakorolt hatását. Megállapítottam, hogy a nyomás lineáris és négyzetes hatása, valamint a hőmérséklet és nyomás lineáris hatásai közötti kölcsönhatás nagymértékben szignifikáns. A hőmérséklet lineáris hatása, illetve a nyomás és a hőmérséklet négyzetes hatásai közötti kölcsönhatás közel van a szokásos szignifikanciaszinthez. Legnagyobb hozamot (5,22 g extrakt/100 g száraz drog), illetve partenolid hozamot $P_E = 400$ bar és $T_E = 60$ °C beállítás mellett kaptam (0,50 g/100 g kivonat). Állandó extrakciós nyomás mellett frakcionált szeparálással különböző minőségű termékeket állítottam elő. A szuperkritikus extrakcióval kapott kihozatal összemérhető a hexános Soxhlet-extrakció kihozatalával (4,29 g kivonat/100 g száraz drog), míg az alkoholos Soxhlet-extrakcióval a CO₂-os hozam többszöröse érhető el (24,02 g kivonat/100 g száraz drog). A CO₂-os termékek és az illóolaj összetétele különbözött, de fő összetevők mindkét termékben a kámfor és a krizantenil-acetát voltak. A CO₂-os kivonatokban mért partenolid mennyiségét célfüggvénynek választva a vizsgált műveleti tartományban kísérlettervezés módszerével meghatároztam a legnagyobb hatóanyag hozamot eredményező extrakciós nyomást és hőmérsékletet.

Az őszi margitvirág olajos kivonatai kiemelt terápiás értékűek, ezért gyógyászati készítményekhez használhatók. Kozmetikai célú felhasználásukat támogatja, hogy a kivonatban jelenlévő nem illékony zsíros, viaszos összetevők és illékony komponensek többszörös funkciót képesek betölteni a végtermékben.

5. A kukoricacsírából (*Zea Mays* L.) szuperkritikus CO₂ és CO₂ + alkohol keverék oldószerekkel állítottam elő olajat. Az oldószerelegy alkohol tartalmának növelése nagymértékben befolyásolta az extrakció sebességét, csökkentette az extrakciós időt és a fajlagos oldószer felhasználást (10 % alkohol tartalom esetén a fajlagos oldószer felhasználás a tizedrészére csökkent). Az alkohol adagolásának hatására az apoláros CO₂-ban oldhatatlan vagy csak kismértékben oldható foszfolipidek oldékonysága (0,026 g/100 g olaj) jelentősen megnőtt (0,756 g/100 g olaj). A művelet gazdaságosságának becsléséhez olyan szeparációs paramétereket vizsgáltam, melyek beállításával az olaj az alkoholtól elválasztható, és az alkohol a rendszerbe visszavezethető. A CO₂-os extrakció hozama (50,10 g olaj/100 g száraz csíra) összevethető a hexános extrakcióéval (50,13 g olaj/100 g száraz csíra). A CO₂-dal előállított olajok különleges kellemes aromájúak és jó minőségűek voltak. Megvizsgáltam az extrakció után visszamaradt liszt és fehérje izolátumok funkcionális tulajdonságait. A fehérje izolátumok emulgeáló tulajdonságaihoz tartozó értékek között nagy eltéréseket nem tapasztaltam. Úgy találtam, hogy az emulzióképzéshez

szükséges lipideknek van egy optimális mennyisége, míg az emulzió stabilitása az olajtartalommal csökken. A csírafehérjék habképző képessége nagyon jó, de a CO₂-hoz alkoholt keverve az extrakció után visszamaradó őrlemény habképző tulajdonsága is javult. A liszt jelentős mennyiségű vizet képes megkötni. Az oldószer alkohol tartalmának növekedése kismértékű hatást gyakorolt a víz- és olajmegkötő képességekre. Ugyanez az irányvonal figyelhető meg a fenti lisztekben készített fehérje izolátumok vízmegkötésénél.

6. Az olívbogyóval (*Olea europea* L.) végzett előkísérletek során megállapítottam, hogy a vizsgált körülmények között az extrakciós nyomás, a bogyóhús nedvességtartalma és a szemcseméret nagymértékben befolyásolta az extrakció sebességét, az extrakciós hozamot és a fajlagos oldószer-felhasználást. További bogyóhús és mag minták felhasználásával, állandó extrakciós nyomás mellett kihozatali kísérleteket végeztem. A CO₂-os extrakció alkalmas volt a magminták oldható anyagainak eltávolítására, így a CO₂-os extrakciót követő hexános extrakció hozama (0,16 – 0,64 g olaj/100 g száraz anyag) meglehetősen kicsi volt. A húsminták esetében azonban a további hexános extrakcióval igen jelentős hozamot (13,46-18,69 g olaj/100 g száraz anyag) kaptam. Alkoholos extrakcióval valamennyi nyersanyagból jelentős mennyiségű kivonatot állítottam elő. Az olajokban főként gliceridek voltak jelen: monogliceridek (monoolein, monolinolein), trigliceridek (legjellemzőbb a trilinolein), diglicerid (valószínűleg dilinolein). Általánosan igaz, hogy a kivonatok az extrakció kezdetén jelentős monoolein tartalommal rendelkeztek, míg az extrakció előrehaladtával a kivonatokban megnőtt a trigliceridek mennyiségének aránya. A kihozatali kísérletekben kapott különböző olajbogyókból származó minták főkomponensei trigliceridek (triolein, glicerin-1,2-oleát-3-palmitát) voltak, de kis mennyiségű glicerin-1,3-palmitát-2-oleátot és olajsavat is tartalmaztak. A bogyóhúsból kapott kivonatok összetételében a szuperkritikus extrakció előrehaladtával jelentős különbség nem mutatkozott. A CO₂-os olajok többségénél az extrakció előrehaladtával a minták szkvalén és α-tokoferol %-os tartalma kismértékben növekedő tendenciát mutatott.

7. A kísérletekben kapott kihozatali eredményeket leírására matematikai modelleket használtam.

Kis mennyiségű, egynemű hatóanyag kinyerése esetében az (1) modell alkalmazhatóságát vizsgáltam:

$$Y = Y_{\infty} (1 - \exp(-kt)) \quad (1)$$

ahol Y a t idő alatt a fluid fázissal kihozott anyag mennyisége (kg/kg), Y_{∞} az oldható anyag teljes mennyisége (végtelen idejű extrakcióval elérhető hozam) (kg/kg), k a sebességi vagy anyagátadási koefficiens (1/s), t az extrakció ideje (s). Megállapítottam,

hogy a vizsgált modell a kísérleti eredményeket jól leírja, a görbe a kevés számú mérési pont ellenére is jól illeszkedik.

Nem egynemű hatóanyag kinyerésekor a (2) modell alkalmazhatóságát vizsgáltam:

$$Y = Y_{1\infty} (1 - \exp(-k_1 t)) + Y_{2\infty} (1 - \exp(-k_2 t)) \quad (2)$$

ahol $Y_{1\infty}$ és $Y_{2\infty}$ a viaszos és illó komponensek teljes mennyisége (kg/kg), k_1 és k_2 a sebesség vagy anyagátadási koefficiens (1/s) és Y az összhozam (kg/kg). Az egyenlet jobb oldalán szereplő első tag a nem illékony komponensekben dús frakció, a második tag az illékony komponensekben dús frakció kinyerését írja le.

A modell jól használható fracionálásos kísérletek leírására. A görögzsálya eredményeiből megállapítható, hogy $Y_{2\infty}$ egyenes arányban, míg $Y_{1\infty}$ fordított arányban változik az első szeparátor nyomásával. k_1 és k_2 fordított arányban függenek az első szeparátor nyomásától.

A körömvirággal és őszi margitvirággal végrehajtott kísérleti tervek eredményeinek leírására az (1) modellt használtam. Mindkét esetben megállapítottam, hogy az Y_{∞} értékekre ugyanazok a hatások szignifikánsak, amelyek az $Y_{mért}$ esetében.

A körömvirág kivonatokban meghatározott értékes főkomponens mennyiségének időbeni változása az (1) modell segítségével leírható. Az Y_{∞} értékek csak kismértékben tértek el a mért Y értékektől.

Nagy mennyiségű (> 45%), egynemű hatóanyag oldódásának kísérleti értékeire a (3) modell illeszthető:

$$Y = b \cdot X \quad \text{ha } X \leq Y'_1/b$$

$$Y = Y'_1 + Y'_2 \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{b}{2} \left(X - \frac{Y'_1}{b} \right) \right] \right\} \quad \text{ha } X > Y'_1/b \quad (3)$$

ahol Y a kivonat mennyisége (g olaj/100 g szárazanyag), Y'_1 az anyag felületén levő (szabad) olaj mennyisége (g olaj/100 g szárazanyag), Y'_2 az anyag részecskéinek belsejében lévő (kötött) olaj mennyisége (g olaj/100 g szárazanyag), b az olajoldékonyság (g olaj/kg oldószer) és X a fajlagos oldószeráram (kg CO_2 /kg szárazanyag).

Kisebb mennyiségű zsíros olaj (olívaolaj) extrakciójánál az (1) modellt alkalmaztam. Megállapítottam, hogy a vizsgált minta kisebb nedvességtartalma és részecskemérete nagyobb Y_{∞} és k értékeket eredményezett.

A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a CO_2 -os szuperkritikus extrakció alkalmasnak bizonyult az oldható növényi hatóanyagok kinyerésére. Gazdaságossági vizsgálatokkal dönthető el, hogy az adott eljárás elterjed-e az élelmiszeriparban, gyógyszeriparban és kozmetikai iparban. Kis mennyiségű, értékes

növényi olajok extrakciója, illetve frakcionálása már most is gazdaságos. A szokásos extrakciós műveletekkel előállított termékekkel összevetve minőségben eltérő, nem olcsó alapanyagot kaptam. Az érzékszervi vizsgálatok igazolták, hogy a szuperkritikus extrakcióval előállított kivonatok jobban megőrzik a növény jellegzetes tulajdonságait (illat, aroma), mint a szerves oldószerrel kapott extraktumok. A szuperkritikus extrakciós üzem működtetése közvetlenül növényolaj előállítására csak akkor térülne meg, ha az a nagy mennyiségű olajos mag alapanyagot folyamatos üzemben tudja feldolgozni.

A doktori munka során megfelelő szeparálás mellett illóolajban dús kivonatokat állítottam elő, melyek felhasználhatósága az illóolajével azonos. Az illékony komponenseket is tartalmazó nem illékony frakciók biológiailag, illetve kozmetikailag aktív hatóanyagokat tartalmaznak, ezért vivőanyag és illatanyag funkciókat is képesek betölteni a végtermékben. Ez a gyógyszer- és kozmetikai iparban újdonságnak számít, és ennek köszönhetően a feldolgozandó alapanyagok száma csökkenthető. A kivonatok felhasználását elősegítheti (vagy éppen korlátozza) azok jellegzetesen intenzív illata. A zsíros, krémes állagú frakciók további vizsgálatok tárgyát képezhetik, mivel egyelőre nem ismert a bennük megjelenő valamennyi komponens. A szuperkritikus extrakcióval kapott növényi olaj legalább olyan, vagy jobb minőségű, mint a hexánnal kivont olaj. Az oldószerhez etil-alkoholt adagolva az extrakció kedvezőbb nyomáson és kevesebb fajlagos oldószermennyiséggel elvégezhető, és a kísérőanyagok (pl. foszfolipidek) jelentős mennyisége kinyerhető. A kismértékben oldódó és a növényi anyagban visszamaradó poláros lipid tartalom a növényi fehérjék funkcionális tulajdonságait kedvezően befolyásolja.

A szuperkritikus CO₂ extrakció környezet- és emberbarát technológia, szemben a szerves oldószereket alkalmazó műveletekkel. A növényi kivonatok jobb kezelhetősége, tárolhatósága és eltarthatósága miatt célszerű a növényi anyagokból a megfelelő időpontban a legtöbb és a legjobb minőségű kivonatot előállítani. Az élelmiszer-, gyógyszer- és kozmetikai ipar természetes eredetű alapanyagok iránt támasztott igényét a szuperkritikus extrakció a legteljesebb mértékig ki tudja elégíteni, mivel az előállított termékek a kíméletes kinyerési körülményeknek köszönhetően természetes összetételüket megőrzik, a kivonatok jó minőségűek, oldószert nyomokban sem tartalmaznak. Az extrakciós paraméterek megfelelő megválasztásával a termékek összetétele, minősége befolyásolható.

Bár egy szuperkritikus üzem telepítésének költsége meglehetősen nagy, a magyar fűszer- és gyógynövény bázis elegendő mennyiségű és kiváló minőségű alapanyagot szolgáltatna a hazai üzem gazdaságos működtetéséhez. A növényi anyagokat célszerű a termesztés helyéhez közel feldolgozni, hogy azok szállítása, tárolása ne okozzon többlet költséget. A hazai szakemberek által megszerzett tapasztalatok és kísérleti eredmények nagymértékben hozzájárulnak majd az üzem sikeres működtetéséhez.

VII. JELMAGYARÁZAT

a	az egységnyi térfogatelemben az anyagátadás szempontjából hasznos felület (m^2/m^3)
b	oldékonyság (kg/kg)
c_0	habzási képesség (g/cm^3)
k_f, k	a sebességi vagy anyagátadási koefficiens (1/s)
L	az extrakciós ágy magassága (m)
m_0	a kezdeti m_0 oldható anyag (kg)
m_{ex}	a kezdeti m_0 oldható anyagból kinyert anyag tömege (kg)
m_s	a szilárd anyag mennyisége (kg)
P	nyomás (bar)
P_E	extraktor nyomása (bar)
P_{kr}	kritikus nyomás (bar)
$P_r = P/P_{kr}$	redukált nyomás
P_{SZ-1}	1. szeparátor nyomása (bar)
P_{SZ-2}	2. szeparátor nyomása (bar)
t	az üres oszlopra számított tartózkodási idő (s)
t_E	extrakciós idő (s)
T	hőmérséklet ($^{\circ}C, K$)
T_E	extraktor hőmérséklete ($^{\circ}C, K$)
T_{kr}	kritikus hőmérséklet ($^{\circ}C, K$)
$T_r = T/T_{kr}$	redukált hőmérséklet
T_{SZ-1}	1. szeparátor hőmérséklete ($^{\circ}C, K$)
T_{SZ-2}	2. szeparátor hőmérséklete ($^{\circ}C, K$)
U	a hézagok közötti átlagsebesség (m/s)
U_s	az üres oszlop keresztmetszetére számított sebesség (m/s)
\dot{V}	térfogatáram (m^3/s)
V	térfogat (m^3)
V_{max}	az extrakciós ágy teljes térfogata (m^3)
x	az oldható anyag koncentrációja a szilárd anyagban (kg/kg),
x_0	az oldható anyag koncentrációja a szilárd fázisban az extrakció kezdetén (kg/kg)
X	a fajlagos oldószeráram (kg/kg)
y	térfogategységen belüli oldószerben lévő oldott anyag koncentrációja (kg/m^3)
y_{∞}	egyensúlyi fluid fázis koncentrációja (kg/m^3)
Y	az oldott anyag mennyisége a fluid fázisban (kg/kg)
Y_{∞}	az egyensúlyi oldott anyag mennyisége a fluid fázisban (kg/kg)
$Y_{1\infty}$	a nem illékony komponensek egyensúlyhoz tartozó anyagmennyisége a fluid fázisban (kg/kg)
$Y_{2\infty}$	az illékony komponensek egyensúlyhoz tartozó anyagmennyisége a fluid fázisban (kg/kg)
Y'_1	a részecske felületén lévő (szabad) olaj mennyisége (kg/kg)
Y'_2	a részecske belsejében lévő (kötött) olaj mennyisége (kg/kg)

Görög betűk

α	szignifikancia szint
ε	a hézagtérfogat
λ	hullámhossz (nm)
ρ	sűrűség (kg/m^3)
ρ_{kr}	kritikus sűrűség (kg/m^3)
ρ_r	redukált sűrűség

VIII. Irodalomjegyzék

- [1] Simándi, B., Sawinsky, J.: Műveletek szuperkritikus oldószerekkel, Olaj, Szappan, Kozmetika, **45** (különszám) 3 (1996).
- [2] Paulaitis, M.E., Krukonis, V. J., Kurnik, R.T., Reid, R.C.: Reviews in Chemical Engineering, **1** (2) 181 (1983).
- [3] Schneider, G.M.: Angew. Chem., **90**, 762 (1978).
- [4] Brunner, G., Peter, S.: Chem.-Ing.-Tech., **53** (7), 529 (1981).
- [5] Brunner, G., Peter, S.: Separation Science and Technology, **17** (1) 199 (1982).
- [6] Joshi, D.K., Prausnitz, J.M.: AIChE Journal, **30** (3) 522 (1984).
- [7] Peter, S., Schneider, M., Weidner, E., Zieglitz, R.: VDI Berichte **607**, 851 (1986).
- [8] McHugh, M.A., Krukonis, V.J.: *Supercritical Fluid Extraction, Principles and Practice*, Butterworths, Boston (1986).
- [9] McHugh, M., Krukonis, V. J.: *Supercritical Fluid Extraction (Second Edn.)*, Butterworth-Heinemann, Boston (1994).
- [10] Brunner, G.: *Gas Extraction, an Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes*, Springer, New York (1994).
- [11] Ottó, A., Illés, V., Farkas, L.P.: Magyar Kémikusok Lapja, **46** (11), 502 (1991).
- [12] Simándi, B., Sawinsky, J.: Olaj, Szappan, Kozmetika, **49** (különszám), 3 (2000).
- [13] Christianson, D.D., Friedrich, J.P., List, G.R., Warner, K., Bagley, E.B., Stringfellow, A.C., Inglett, G.E.: J. Food Sci., **49**, 229 (1984).
- [14] Quirin, K.-W.: Dissertation Saarbrücken (1984).
- [15] Stahl, E., Schütz, E., Mangold, H.K.: J. Agric. Food Chem. **28**, 1153 (1980).
- [16] Friedrich, J.P., List, G.R., Heakin, A.J.: J. Am. Oil Chem. Soc. **59**, 288 (1982).
- [17] Dakovic, S., Turkulov, J., Dimic, E.: Fat Sci. Technol. **91**, 116 (1989).
- [18] Kim, I.-H., Yoon, S.-H.: Korean J. Food Sci. Technol. **23**, 677 (1991).
- [19] Reverchon, E., Sesti Osseo, L.: J. Am. Oil Chem. Soc. **71**, 1007 (1994).
- [20] Favati, F., Fiorentini, R., De Vitis, V.: *Proceedings of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, I.S.A.S.F., Strasbourg, France, Tome 2, 305 (1994).
- [21] Calvo, L., Cocero, M.J.: *Proceedings of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, I.S.A.S.F., Strasbourg, France, Tome 2, 371 (1994).
- [22] Peter, S., Brunner, G.: *Extraction with Supercritical Gases*, Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [23] Hubert, C., Ernst, K.: DE 2843920 (1978).
- [24] Zosel, K.: DT 2441 152 (1974).
- [25] Stahl, E., Schütz, E.: Planta Medica **40**, 262 (1980).
- [26] Stahl, E., Schütz, E.: Arch. Pharm. **311**, 992 (1978).
- [27] Kamihira, M., Taniguchi, M., Kobayashi, T.: J. Ferment. Technol. **65** (1), 71 (1987).
- [28] Stahl, E., Willing, E.: Planta Medica **34**, 192 (1978).
- [29] Stahl, E., Schulz, W., Schütz, E., Willing, E.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17**, 730 (1978).
- [30] Stahl, E., Glatz, A.: Fette, Seifen, Anstrichmittel. **86** (4), 346 (1984).
- [31] Coenen, H., Eggers, R., Kriegel, E.: Tech. Mitt. Krupp. Forsch.-Ber. Band **40** (1), 1 (1982).
- [32] Calame, J.P., Steiner, R.: Chemistry and Industry, **12**, 399 (1982).
- [33] Roselius, W., Witzhum, O., Hubert, P.: DT 21 27 643 (1971).
- [34] Subramaniam, B., McHugh, M. A.: Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., **25**, 1 (1986).
- [35] Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J., Brock, E.E.: AIChE Journal, **41**, 1723 (1995).
- [36] Supercritical Fluids: Chem. Rev., **99** (2), 353-634 (1999)
- [37] Hammond, D.A., Karel, M., Klibanov, A.M., Krukonis, V.J.: Appl. Biochem. Biotechnol., **11**, 393 (1985).
- [38] Randolph, T.W., Blanch, H.W., Prausnitz, M.J., Wilke, C.R.: Biotech. Letters, **7**, 325 (1985).
- [39] Aaltonen, O., Rantakylä, M.: Chemtech, **21**, 240 (1991).
- [40] Aaltonen, O.: Enzymatic catalysis, in *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Jessop P.G., Leitner W. (eds), Wiley-VCH, 414 (1999).
- [41] Kamat, S.V., Beckmann, E.J., Russel, A.J.: Crit. Rev. in Biotechnology, **15**, 41 (1995).
- [42] Kirby, C.F., McHugh, M.A.: Chem. Rev., **99**, 565 (1999).
- [43] Kendall, J.L., Canelas, D.A., Young, J.L., De Simone, J.M.: Chem. Rev., **99**, 543 (1999).
- [44] Sze Tu, L., Dehghani, F., Dillow, A.K., Foster, N.R.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, (1998).
- [45] Reverchon, E.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, 221 (1998).
- [46] Subra, P., Boissinot, P.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, (1998).
- [47] Catchpole, O.J., Bergmann, C.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, (1998).
- [48] Lim, G.B., Lee, S.Y., Koo, K.K., Park, B.S., Kim, H.S.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, (1998).
- [49] Weber, A., Tschernjaew, J., Oberhausen, B.T., Krefeld, M., Bork, M.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids*, Nice, France, (1998).
- [50] Keszei, S., Simándi, B., Fogassy, E., Székely, E., Kmezc, I., Sawinsky, J., Kemény, S., Bálint, J.: Olaj, Szappan, Kozmetika, **49** (különszám), 61 (2000).

- [51] Kassai, Cs., Keszei, S., Székely, E., Kozma, D., Simándi, B., Fogassy, E.: *Olaj, Szappan, Kozmetika*, **49** (különszám), 52 (2000).
- [52] Lee, M.L., Markides, K.E. (eds.): *Analytical Fluid Chromatography and Extraction*, Chromatography Conferences Inc., Provo UT, USA (1990).
- [53] Juvancz, Z., Markides, K.: *Olaj, Szappan, Kozmetika*, **45** (különszám), 47 (1996).
- [54] Jung, M., Schurig, V.: *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 215 (1993).
- [55] Petersson, P., Markides, K.E., Johnson, D.F., Rossiter, B.E., Bradshaw, J.S., Lee, M.L.: *J. Microcol., Sep.*, 155 (1992).
- [56] *Chemical Engineering*, **92** (13) 27 (1985).
- [57] Worthy, W.: *CEN* (aug) 16 (1981).
- [58] Sielschott, W.: *Ber. Forschungszentrums Jülich, Juel-2624*, 102 (1992).
- [59] Lütge, C., Schulz, S.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **65**, 440 (1993).
- [60] Madras, G., Erkey, C., Akgerman, A.: *Environmental Progress*, **13**, 45 (1994).
- [61] Moody, T.: *Am. Chem. Soc. Div. Environ. Chem.*, **33**, 343 (1993).
- [62] Low, G., Duffy, G.J., Sharma, S.D., Chensee, M.D., Weir, S.W., Tibbett, A.R.: *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids* (eds.: Brunner, G., Perrut, M.), Strasbourg, France, 275 (1994).
- [63] Ehrlich, R., Huang, C.-P.: *Hazard. Ind. Waste.*, **26**, 472 (1994).
- [64] Köfalvi, J.: *Műszerügyi és Méréstechnikai Közlemények*, **43**, 21 (1987).
- [65] Yonker, C.R., Wright, B.W., Uaseth, H.R., Smith, R.D.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88**, 908 (1984).
- [66] Jusforgues, P., Berger, C., Perrut, M.: *Chem. Ing. Tech.* **59** (8) 666 (1987).
- [67] Whitehead, J.C., Williams, D.F.: *J. Inst. Fuel*, **48**, 182 (1975).
- [68] Adams, R.M., Knebel, A.H., Rhodes, D.E.: *Chem. Engng Prog.*, **75** (6), 44 (1997).
- [69] Deshpande, G.V., Holder, G.D., Bishop, A.A., Gopal, J., Wender, I.: *Fuel*, **63**, 956 (1984).
- [70] Deák, Gy.: *Magyar Kémikusok Lapja*, **39**, 196 (1984).
- [71] Deák, Gy., Kása, Z., Pröder, J.: *Magyar Kémikusok Lapja*, **41**, 172 (1986).
- [72] Deák, Gy., Pechy, L.: *Fuel Processing Technology*, **15**, 423 (1987).
- [73] Williams, D.F.: *Chemical Engineering Science*, **36** (11), 1769 (1981).
- [74] Hoyer, G.G.: *Chemtechn.* **15** (7), 440 (1985).
- [75] Lutz, U., Brunner, G.: *Science and Technology*, **39** (6), 283 (1986).
- [76] Martin, T.G., Williams, D.F.: 1495722. sz. angol szabadalom (1977).
- [77] Bott, T.R.: *Chem. Ind. (London)*, 228, (Mar. 15, 1980).
- [78] Knez, Z., Posel, F., Sencar, P.: *Proceedings of 2nd International Symposium on Supercritical Fluids*, Boston, USA, 777 (1991).
- [79] Roop, R.K., Akgerman, A., Dexter, B.J., Irvin, T.R.: *J. Supercrit. Fluids*, **2**, 51 (1989).
- [80] Furuta, S., Ikawa, N., Fukuzato, R., Imanishi, N.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **15**, 519 (1975).
- [81] Randall, J.M., Schulz, W.G., Morgan, A.I.: *Confructa*, **16**, 10 (1971).
- [82] Sato, M., Goto, M., Kondo, M., Kodama, A., Hirose, T.: *Proceedings of 4nd International Symposium on Supercritical Fluids*, Sendai, Japan, 605 (1997).
- [83] Schultz, W.G., Schultz, T.H., Carlson, R.A., Hudson, J.S.: *Food. Tech.*, **6**, 32 (1974).
- [84] Hirohama, S., Takatsuka, T., Miyamoto, S., Muto, T.: *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 247 (1993).
- [85] Tiegs, C., Riha, V., Brunner, G., Steiner, K.: *Proceedings of 3rd International Symposium on High Pressure Chemical Engineering* (eds.: Ph. von Rohr R. and Trepp Ch.), Elsevier, 291 (1996).
- [86] Bernard, L., Keller, A., Barth, D., Perrut, M.: *J. Supercrit. Fluids*, **6**, 9 (1993).
- [87] Bunzenberger, G., Marr, R.: *Proceedings of 1st International Symposium of Supercritical Fluids*, Nice, France, 613 (1988).
- [88] Lahiere, R.J., Fair, J.R.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2086 (1987).
- [89] Lim, J.S., Lee, Y.-W., Kim, J.-D., Lee, Y.Y.: *J. Supercrit. Fluids*, **8**, 127 (1987).
- [90] Nagase, Y., Tada, T., Ikawa, N., Fukuzato, R.: *Proceedings of 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, Sendai, Japan, 619 (1997).
- [91] Rathkamp, P.J., Bravo, J.L., Fair, J.R.: *Solvent Extr. Ion. Exch.*, **5**, 376 (1987).
- [92] Laitinen, A.: *Proceedings of 13th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Prague, Czech Republic, Summaries, **4**, 124 (1998).
- [93] Hoppe, H. A.: *Drogenkunde*, Band 1 Angiospermen 8 Aufl., 960, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1975).
- [94] Malone, M.H., McChesney, J.D., Kouzi, S.A.: *Fitoterapia*, **62** (2), 123 (1991).
- [95] Hornok, L.: *Gyógynövények termesztése és feldolgozása*, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest (1990).
- [96] Dzumajev, Kh.K., Tsibulszkaya, I.A., Zenkevich, I.G., Tkachenko, K.G., Satzperova, I.F.: *J. Essent. Oil Res.* **7** (6), 597 (1995).
- [97] Mazza, G.: *Sci. Aliment.*, **8** (4), 489 (1988).
- [98] Mazza, G.: *Sci. Aliment.*, **8** (4), 511 (1988).
- [99] Ulubelen, A., Topcu, G., Eris, C., Soenmez, U., Kartal, M., Kurucu, S., Bozok-Johansson, C.: *Phytochemistry*, **36** (4), 970 (1994).
- [100] Balinova-Tsvetkova, A., Tsankova, P.: *Flavour Fragr. J.*, **7**, 151 (1992).
- [101] Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H.: *Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses* (Second, Rev. Ed.), VCH Publishers, New York, 174 (1990).
- [102] Martres, P., Perfetti, P., Zahra, J.P., Waegell, B.: *Tetrahedron Lett.* **34** (19), 3127 (1993).

- [103] Barrero, A.F., Alvarez-Manzaneda R.E.J., Altarejos, J., Salido, S., Jose, J.M.: *Tetrahedron Lett.* **49** (45), 10405 (1993).
- [104] 879 958 számú Egyesült Királyság szabadalmi leírás (1960).
- [105] 161 842 számú szovjet szabadalmi leírás (1960).
- [106] Kernóczi, L.-né, Zámbo, I., Tétényi, P., Héthelyi, I.-né: *Herba Hungarica*, **24**, 2 (1985).
- [107] Baktay, Gy., Palinkas, J., Gedeon, T., Grosz, M., Tarjany, S.L., Cseko, I., Nagy, Gy.: *Hung. Teljes HU* 51,322 (Cl.C1139/02) 28. Apr. 1990, *Appl.* 88/3,630, 11 Jul 1988.
- [108] Illes, V., Grosz, M., Illes-Szebenyi, N.: *Olaj, Szappan, Kozmetika*, **43** (4), 127 (1994).
- [109] Ronyai, E., Simandi, B., Then, M., Pernecky, S., Csato, E., Szentmihályi, K.: *Proceedings of the 27th International Symposium on Essential Oils* (Vienna, Austria, 1996) (Eds.: F. Chlodwing, M. Akos and B. Gerhard), Allured Publishing Corporation, Carol Stream, IL, 152 (1997).
- [110] Rivera, D., Obón, C., Cano, F.: *Econ. Bot.*, **48**, 190 (1994).
- [111] Bellomaria, B., Arnold, N., Valentini, G., Arnold, H.J.: *J. Essent. Oil Res.*, **4**, 607 (1992).
- [112] Catsiotis, S., Iconomou, N.G.: *Pharm. Acta Helv.*, **59**, 29 (1984).
- [113] Putievsky, E., Ravid, U., Dudai, N.: *J. Natural Products*, **49**, 1015 (1986).
- [114] Muller-Riebau, F.J., Berger, B.M., Yegen, O., Cakir, C.: *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4821 (1997).
- [115] Bayrak, A., Akgül, A.: *Phytochem.*, **26**, 846 (1987).
- [116] Ravid, U., Putievsky, E.: *Essential oils and aromatic plants*, A. Baerheim Svendsen and J.J.C. Scheffer (eds), Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, The Netherlands 155 (1985).
- [117] Länger, R., Mechtler, Ch., Jurenitsch, J.: *Phytochem. Anal.*, **7**, 289 (1996).
- [118] Tucker, A.O., Maciarello, M.J., Howell, J.T.: *Econ. Bot.*, **34**, 16 (1980).
- [119] Harvala, C., Menounos, P., Argyriadou, N.: *Fitoterapia*, **58**, 353 (1987).
- [120] Rácz, G., Rácz-Kotilla, E., Szabó, L. Gy.: *Gyógynövényismeret (A fitoterápia alapjai)*. Sanitas Természetgyógyászati Alapítvány, Budapest (1992).
- [121] Bernáth, J. (szerk.): *Vadon termő és termesztett gyógynövények*, Mezőgazda Kiadó, Budapest (1993).
- [122] Lenchés, O., Kiss, B.: *Olaj, Szappan, Kozmetika*, **45** (4), 153 (1996).
- [123] Margineau, C., *Clujul med. vol. in: Pinczés, O. (1990): Egyetemi doktori értekezés, Budapest (1978).*
- [124] Fazekas, B., Rácz, G.: *Farmacia* **13**, 9 (1965).
- [125] Pinczés, O.: *Egyetemi doktori értekezés, Budapest (1990).*
- [126] Lack, E. A.: *Kriterien zur Auslegung von Anlagen für die Hochdruckextraktion von Naturstoffen*, Dissertation, Technische Universität, Graz (1985).
- [127] Loggia, R. Della, Tubaro, A., Sosa, S., Becker, H., Saar, St., Isaac, O.: *Planta Medica*, **60** (6), 516 (1994).
- [128] Illés, V., Then, M., Szalai, O., Szentmihályi, K., Pernecky, S., Husszein, D.: *Olaj, Szappan, Kozmetika*, **45** (Különszám), 20 (1996).
- [129] Hausen, B.M.: *Adverse effects of herbal drugs*. Vol. 1. Springer-Verlag, London, 255 (1992).
- [130] Groenewegen, W.A.: *Progress in Medicinal Chemistry*. **29**, 217 (1992).
- [131] Jenes, E., Kónya, É., Újházi, I., Takács E., Fényes, E., Vida, I., Heim, Cs., Kéry, Á.: *Fitoterápia*, **4**, 164 (1994).
- [132] Mecca, T. E., Webb, C. R.: *Bibliotheca Cardiologica*, 38 (1994).
- [133] Makheja, A.N., Bailey, J.M.: *Lancet* 2 (8254), 1054 (1981).
- [134] Groenewegen, W.W., Knight, D.W., Heptinstall, S.: *Lancet* 2, 1071 (1985).
- [135] Groenewegen, W.W., Knight, D.W., Heptinstall, S.: *J. Pharm. Pharmacol.* **38** (9), 709 (1986).
- [136] Heptinstall, S., Groenewegen, W.W., Spangenberg, P., Loesche, W.: *J. Pharm. Pharmacol.* **39** (6), 459 (1987).
- [137] O'Neill, L.A.J., Barrett, M.L., Lewis, G.P.: *Br. J. Clin. Pharmacol.* **23** (1), 81 (1987).
- [138] Castleman, M.: *Gyógynövény Enciklopédia*, Esély Kiadó és Kereskedelmi Kft., 316 (1994).
- [139] Johnson, E.S., Kadam, N.P., Hylands, D.M.: *Brit. Med. J.* **291**, 6495 (1985).
- [140] Murphy, J.J., Hepinstall, S., Mitchell, J.R.A.: *Lancet* 2, (8604), 189 (1988).
- [141] Smith, R.M., Burford, M.D.: *J. Chromatogr.* **627**, 255 (1992).
- [142] Smith, R.M., Burford, M.D.: *J. Chromatogr. Sci.* **32** (7), 265 (1994).
- [143] Wilp, Ch., Eggers, R.: *Fat Sci. Technol.* **93**, 348 (1991).
- [144] Vígh, L., Simándi, B., Deák, A., Kemény, S., Tömösközi, S.: *Proceedings of AOCS World Conference and Exhibition on Oilseed Technology and Utilization* (T.H. Applewhite (Ed.)), Budapest, 433(1992).
- [145] Gao, Y., Simandi, B., Vígh, L., Deák, A.: *Huaxue Gongye Yu Gongcheng*, **14** (3), 21 (1997).
- [146] Zhu, E.: *Zhongguo Youzhi* **23** (6), 12 (1998).
- [147] Christianson, D.D., Friedrich, J.P., Bagley, E.B., Inglett, G.E.: in *Maize* (Inglett, G.E. Ed.): *Recent Progress in Chemistry and Technology*, Academic Press, New York, 231 (1982).
- [148] List, G.R., Friedrich, J.P.: *JAOCS* **66**, 1849 (1989).
- [149] Lin, C.S., Zayas, J.: *J. Food Sci.* **52**, 1615 (1987).
- [150] Wang, C.R., Zayas, J.F.: *J. Food Sci.* **56** (2), 455 (1991).
- [151] Suzdalev, I.P., Kurinov, I.V., Livshits, L.D., Krupyanski, Yu.F., Gol'danskii, V.I.: *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **321**, 842 (1991).
- [152] Funterberger, S., Dumay, E., Cheftel, J.C.: *J. Agric. Food Chem.* **45**, 912 (1997).
- [153] Yamaguchi, T., Yamada, H., Akasaka, K.: *Prog. Biotechnol.* **13** (High pressure Bioscience and Biotechnology) 141 (1996).
- [154] Galazka, V.B., Ledward, D.A., Varley, J.: *Spec. Publ. - R. Soc. Chem.* 192 (Food Colloids) 127 (1997).

- [155] Hayakawa, I.: Kyushu Daigaku Chuo Bunseki Senta Hokoku **12**, 25 (1994, publ. 1995).
- [156] Okamoto, M., Hayashi, R.: Colloq. INSERM 224 (High pressure Biotechnol.) 167 (1992).
- [157] Aoyama, Y., Asaka, M., Nakanishi, R., Murai, K.: Kenkyu Hokokusho-Toyo Shokuhin Kogyo Tanki Daigaku, Togo Shokuhin Kenkyusho **21**, 57 (1994, publ. 1996).
- [158] Hayakawa, I., Kajihara, J., Morikawa, K., Oda, M., Fujio, Y.: J. Food Sci. **57**, 288 (1992).
- [159] Fernandes, P.B., Ramney, A.: Prog. Biotechnol. 13(High Pressure Bioscience and Biotechnology) 337 (1996).
- [160] Weder, J.K.P.Z.: Lebensm.-Unters. Forsch. **171**, 95 (1980).
- [161] Yamaguchi, M.: European Patent 0 367 128, 27.10.89. (1989).
- [162] Gonçalves, M., Vasconcelos, A.M.P., Gomes de Azevedo, E.J.S., Chaves daas Neves, H.J., Nunas da Ponte, M.: J. Am. Oil Chem. Soc. **68** (7) 474 (1991).
- [163] Giovacchino, di L., Solinas, M., Brandani, V., Re, del G. D., Giacomo, di G. *Industria Alimentare* **28**, 925 (1989).
- [164] Nilsson, W.B.; Gauglitz, E.J.; Hudson, J.K.: J. Am. Oil. Chem. Soc. **68**, 87 (1991).
- [165] Brunetti, L., Daghetta, A., Fedeli, E., Kikic, I., Zanderighi, L.: J. Am. Oil. Chem. Soc., **66** 209 (1989).
- [166] Carmelo, P.J., Pereira, P.J., Simoes, P.C. Nunes da Ponte, M.: High Pressure Chemical Engineering, Ph. Rudolf von Rohr and Ch. Trepp (Eds.), Elsevier Science B.V., 487 (1996).
- [167] Stahl, E., Quirin, K.W., Gerard, D.: *Dense gases for extraction and refining*, Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [168] King, J.W., List, G.R. (Ed.): AOCS Press, Champaign, Illinois (1996).
- [169] Esquivel, M., Bernardo-Gil, G.: J. Supercritical Fluids, **6**, 91 (1993),
- [170] de Lucas, A., Rincón, J., Garcia, I.: *Proceedings of 5th Meeting on Supercritical Fluids: Materials and Natural Products*, Nice, France, 711 (1998).
- [171] Ibanez, E., Palacios, J., Seboras, F.J., Santa-Maria, G., Tabera, J., Reglero, G.: J. Am. Oil Chem. Soc. **77** (2), 187 (2000).
- [172] Magyar Gyógyszerkönyv (VII. kiadás), Medicina, Budapest (1986).
- [173] Wagner, H., Bladt, S.: *Plant Drug Analysis. A Thin Layer Chromatography Atlas* (Second Edn.), Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [174] Mitsuda, H., Kawai, F., Yamamoto, A., Nakajima, K.: J. Nutr. Sci. Vitaminol. **21**, 151 (1975).
- [175] Stahl, E., Quirin, K., Gerard, P.: *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*, Springer Verlag, Heidelberg (1987)
- [176] Kéry, Á., Simándi, B., Lemberkovics, É., Petri, G.: Gyógyszerészet, **37**, 671 (1993).
- [177] Kéry, Á., Simándi, B., Lemberkovics, É., Petri, G.: Internat. Research Cong. On Natural Products, July 31 – Aug. 4, p.153 Halifax (1994)
- [178] Quirin, K.-W., Gerard, D., Kraus, J.: Fat Sci. Technol. **89**, 139 (1987).
- [179] King, M.B., Bott, T.R., Barr, M.J., Mahmud, R.S., Sanders, N.: Separation Science and Technology, **22**, 1103 (1987).
- [180] Goto, M., Smith, J.M., McCoy, B.J.V.: Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 282 (1990).
- [181] Favati, F., King, J.W., Mazzanti, M.: in Supercritical Fluids II, Proc. Int. Symp., Boston, U.S.A., 2 (1991).
- [182] Bernardo-Gil, M.G., King, M.B., Bott, T.R.: in Supercritical Fluids II, Proc. Int. Symp., Nice, France, 651 (1988).
- [183] King, M.B., Bott, T.R., Chami, S.H.: in Separations for Biotechnology (eds. Verral, M.S. and Hudson, M.J.), Ellis Horwood (1987).
- [184] Brady, B.O., Kao, C.P.C., Doolay, K.M., Knopf, F.C., Gambrell, R.P.: Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 261 (1987).
- [185] Dooley, K.M., Kno, C.P.C., Cambrell, R.P., Knopf, F.C.: Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 258 (1987).
- [186] Gangadhara-Rao, V.S., Mukhopadhyay, M.: in Supercritical Fluids II, Proc. Int. Symp., Nice, France, 643 (1988).
- [187] Sankar, K.U., Manohar, B.: in Supercritical Fluids II, Proc. Int. Symp., Nice, France, 651 (1988).
- [188] Knez, Z., Posel, F., Hunek, J., Golob, J.: in Supercritical Fluids II, Proc. Int. Symp., Boston, U.S.A., 101 (1991).
- [189] Li, L., Kitan, E.: in Supercritical Fluid Science and Technology (eds. Johnston, K.P., Penninger, J.M.L.), A.C.S. Symp. Series, 406, American Chemical Society, Washington, 317 (1989).

IX. MELLÉKLET

27-a. ábra. A CO₂-os körömvirág kivonatból izolált faradiol GC-MS felvétele

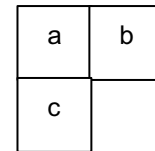
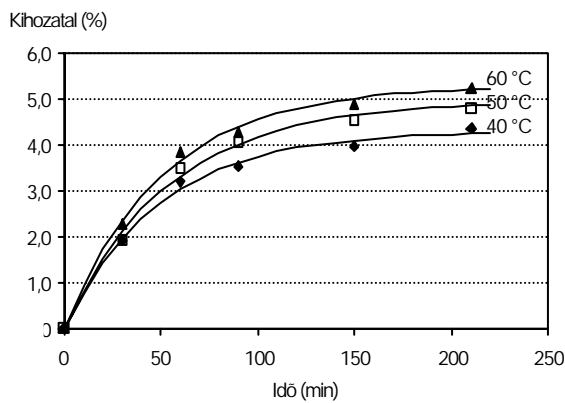
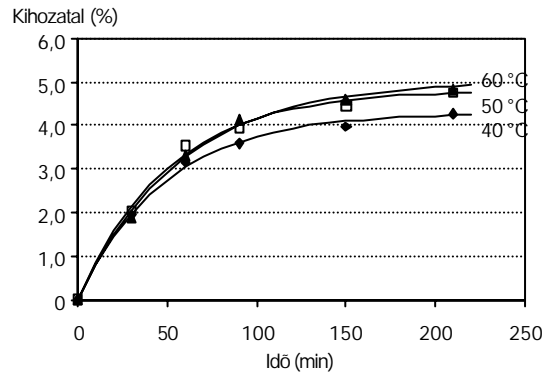
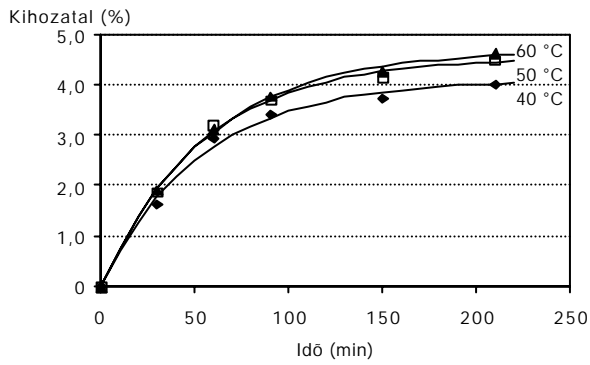
27-b. ábra A CO₂-os körömvirág kivonatból izolált faradiol ¹H-NMR spektruma

36-a. ábra A CO₂-os őszi margitvirág kivonatok IR spektruma

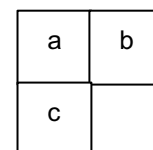
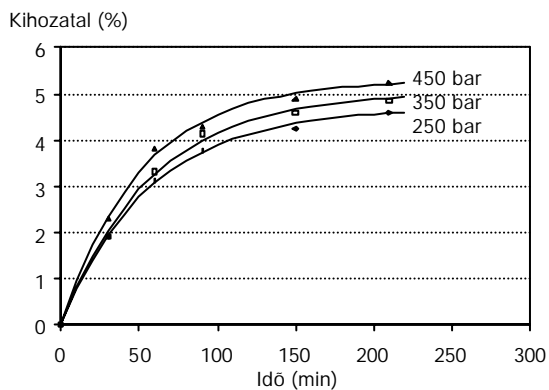
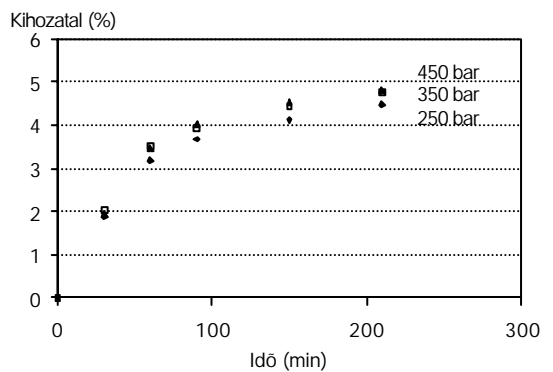
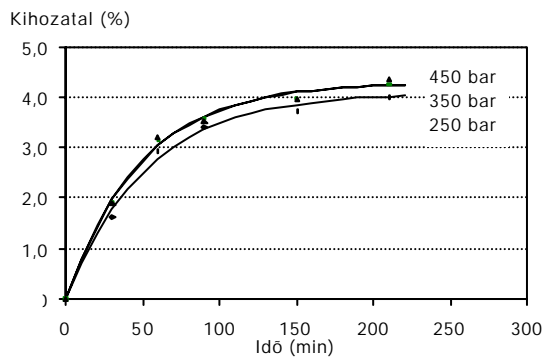
36-b. ábra A CO₂-os őszi margitvirág kivonatok VRK denzitogramja (partenolid)

36-c. ábra A CO₂-os őszi margitvirág kivonat HPLC kromatogramja és a partenolid azonosítása

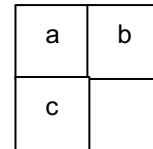
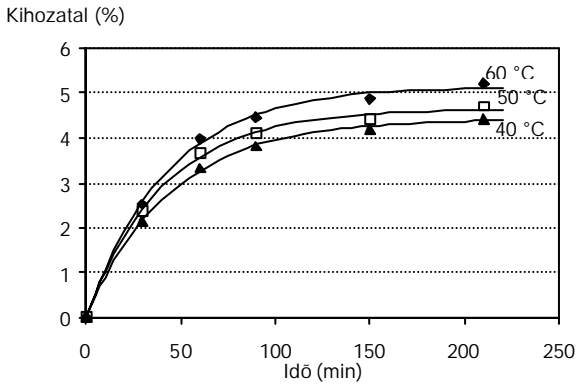
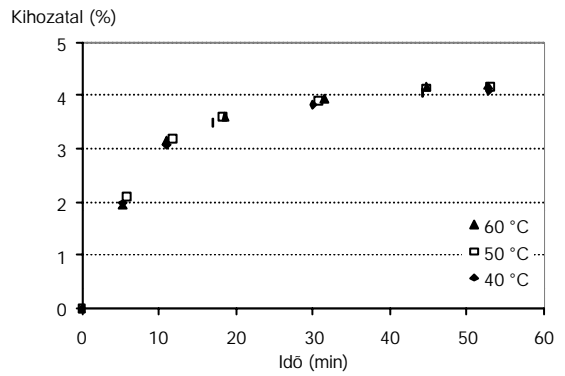
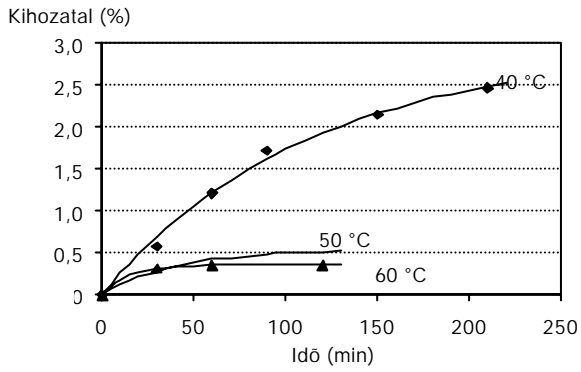
51. ábra. Körömvirág extrakciója: hőmérséklet hatása a kihozatalra
(a: 250 bar, b: 350 bar, c: 450 bar)



52. ábra. Körömvirág extrakciója: nyomás hatása a kihozatalra
(a: 40 °C, b: 50 °C, c: 60 °C)



53. ábra. Őszi margitvirág extrakciója: hőmérséklet hatása a kihozatalra
(a: 100 bar, b: 250 bar, c: 400 bar)



54. ábra. Őszi margitvirág extrakciója: nyomás hatása a kihozatalra
(a: 40 °C, b: 50 °C, c: 60 °C)

