

ANNA TOMASZKIEWICZ-POTĘPA, KAROLINA ŚLIWA, PAWEŁ ŚLIWA\*

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ZWIĄZKÓW  
POWIERZCHNIOWO-CZYNNYCH  
DO EKSTRAKЦИИ SUBSTANCJI AKTYWNYCH  
Z MATERIAŁU ROŚLINNEGO

POSSIBILITIES OF USING SURFACE-ACTIVE AGENTS  
TO THE EXTRACTION OF ACTIVE INGREDIENTS  
OF THE PLANT MATERIAL

Streszczenie

W artykule omówione zostały metody ekstrakcji środkami powierzchniowo czynnymi: metoda ekstrakcji poniżej temperatury zmętnienia (CPE) i metoda ekstrakcji na micelach (MME). Stosunkowo nowym zastosowaniem jest użycie surfaktantów do przygotowania półproduktów zawierających aktywne składniki pochodzenia roślinnego o dużym stężeniu. Czystość tych metod sprawia, że wyekstrahowane substancje można bezpiecznie stosować w żywności, farmaceutykach czy kosmetykach.

*Słowa kluczowe: surfaktanty, temperatura zmętnienia, ekstrakty roślinne*

Abstract

In this paper, surfactant enhanced non-classical extractions: a micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration method were presented. The base of the processes is given and the main features are discussed. They are compared to the classical solvent extraction. Surfactants could be used to prepare semi-product, with the high concentration of active ingredient. This pure method could be safely used in food, cosmetic and pharmaceutical industry.

*Keywords: surfactants, cloud point, plant extracts*

\* Dr Anna Tomasziewicz-Potępa, mgr inż. Karolina Śliwa, mgr inż. Paweł Śliwa, Instytut Chemii i Technologii Organicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

## 1. Wstęp

Substancje powierzchniowo-czynne (surfaktanty) to substancje, które gromadząc się na granicy faz, zmieniają już przy bardzo niskich stężeniach właściwości powierzchniowe cieczy, w których są rozpuszczone. Charakteryzuje je asymetryczna budowa cząsteczki, składającej się z fragmentu niepolarnego (węglowodorowego) oraz z grupy silnie polarnej (jonotwórczej lub niejonotwórczej). W roztworach po przekroczeniu stężenia granicznego zwanego micelarnym stężeniem krytycznym związki te asocjują, w wyniku czego powstają agregaty o wymiarach koloidalnych, tzw. micelle. W roztworze wodnym wewnątrz miceli ma charakter hydrofobowy, a cząsteczki utrzymują w agregacie wiązania Van der Waalsa pomiędzy łańcuchami węglowodorowymi. Zewnętrzną część miceli stanowią bądź jony (karboksylanowe, sulfonowe, siarczanowe, amoniowe itp.), bądź też grupy o charakterze polarnym wynikającym z obecności układów polieterowych lub hydroksylowych. Wokół miceli występuje zwiększone uporządkowanie cząsteczek wody, które solwatuja w/w polarne ugrupowania [1].

Od dawna przemysł spożywczy, kosmetyczny i farmaceutyczny wykorzystują związki powierzchniowo-czynne do tworzenia i utrwalania różnych form fizykochemicznych (emulsji, żeli, pian itp.). Stosunkowo nowym zastosowaniem jest natomiast użycie surfaktantów do przygotowania półproduktów zawierających aktywne składniki pochodzenia roślinnego o dużym stężeniu.

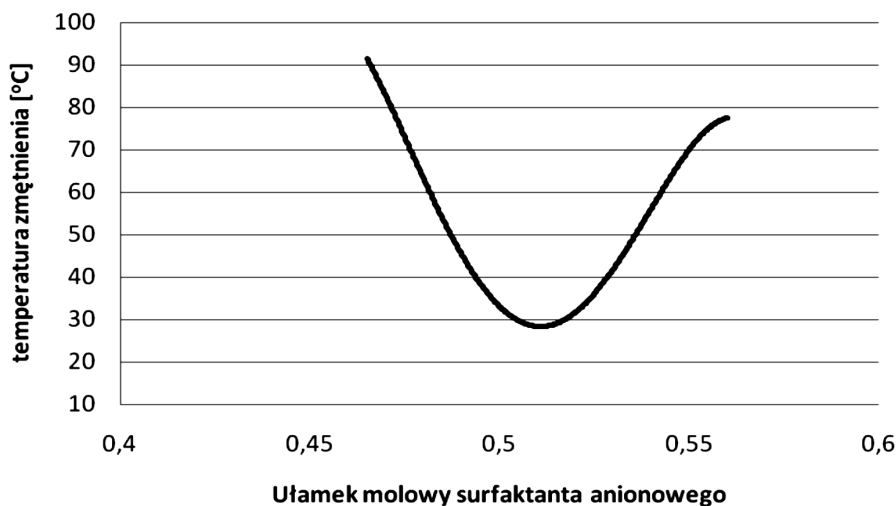
Ekstrakcja wykonywana w różnych warunkach (na gorąco, na zimno, wspomagana polem mikrofalowym lub ultradźwiękowym, w warunkach nadkrytycznych itp.) jest podstawową metodą wyodrębniania substancji czynnych z surowców roślinnych. Stosunkowo nowym rozwiązaniem jest natomiast użycie surfaktantów do ekstrakcji aktywnych składników pochodzenia roślinnego o dużym stężeniu.

## 2. Temperatura zmętnienia

Jak wszystkie roztwory koloidalne, koloidy micelarne w odpowiednich warunkach wykazują tendencję do tworzenia większych agregatów w wyniku flokulacji lub koagulacji. Koagulacja prowadzi do zmniejszenia powierzchni międzyfazowej i, docelowo, do rozdziału faz. W czasie flokulacji micelle tworzą większe skupiska mogące swobodnie poruszać się w ośrodku dyspersyjnym. Na proces ten decydująco wpływa charakter elektrycznej warstwy podwójnej wokół miceli [2].

W przypadku surfaktantów niejonowych jest to ściśle zależne od możliwości hydratacji grup  $-OH$  lub  $-(CH_2CH_2O)_n-$ . Wzrost temperatury powodujący zmniejszenie stopnia hydratacji powoduje flokulację micelnego roztworu surfaktanta i stopniowe przemieszczanie się faz względem siebie, aż do utworzenia tzw. pseudofaz [3]. Wydziela się przezroczysta faza wodna oraz wyraźnie mętna faza zawierająca silnie stężony koloidalny roztwór surfaktanta (koacerwat). Temperatura graniczna zwana temperaturą zmętnienia (ang. *cloud point*, CP) jest wielkością charakterystyczną dla danego surfaktanta, zależną również od obecności i stężenia innych substancji w roztworze (głównie elektrolitów) [4]. Zmętnienie roztworu wynika z obecności dużych agregatów surfaktanta, co rozprasza światło widzialne przechodzące przez roztwór. Obserwuje się, że rozdział faz występuje w pewnym zakresie temperatur, blisko punktu zmętnienia [4].

Zjawisko zmętnienia stwierdza się także w mieszaninach surfaktantów anionowych i kationowych, choć w tym przypadku przebiega ono wg innego mechanizmu. W zależności od wzajemnych proporcji stężeń surfaktantu anionowego i kationowego oraz obecności elektrolitów układ jest albo klarownym roztworem micelarnym albo układem precypitat-koacerwat, o różnych wzajemnych równowagach. Wyrażając zależność temperatury zmętnienia od udziału molowego jednego z surfaktantów w ich mieszaninie, otrzymano charakterystyczny wykres, pozwalający określić temperaturę zmętnienia w zależności od składu kompozycji (rys. 1) [5].



Rys.1. Zależność temperatury zmętnienia od stężenia molowego jednego z surfaktantów w mieszaninie [5]

Fig. 1. Dependence of cloud point on the concentration of anionic surfactant [5]

W pracach wielu autorów zamieszczono informacje dotyczące teoretycznych podstaw i praktycznego stosowania techniki CPE w różnych dziedzinach analizy chemicznej [4, 6, 7].

Quina i wsp. [8] określili związek między stałą równowagi solubilizacji substancji we wnętrzu miceli i różnymi parametrami, które ją charakteryzują, jak hydrofobowość, zdolność do tworzenia wiązań wodorowych i refrakcja molowa. Na strukturę roztworu micelarnego i jego aktywność w omawianym procesie wpływają także inne czynniki, jak budowa przestrzenna surfaktanta i jego właściwości powierzchniowe, temperatura roztworu oraz obecność soli i związków organicznych. Elektrolity obniżają znacząco temperaturę zmętnienia, natomiast wpływ związków organicznych w dużym stopniu zależy od ich indywidualnych właściwości. Można zatem oczekiwać, że wyodrębnienie indywidualnych składników (lub ich grup) z ekstraktu roślinnego będzie wymagało znajomości ogólnego składu tego ekstraktu.

Carabias-Martinez i współautorzy [9] podali szereg wartości CP dla popularnych surfaktantów niejonowych oraz zawierających grupy kationo- i anionotwórcze (tzw. zwitterjonowych). W tabeli 1 zamieszczono niektóre z nich. Autorzy opisują, że zastosowano róż-

ne kompozycje surfaktantów, m.in. w celu koncentracji analitów zawierających witaminy. Stwierdzono, że zastosowanie Tritonu X-114 pozwoliło uniknąć rozkładu witaminy E, szczególnie czulej na podwyższoną temperaturę.

Tabela 1

**Temperatury zmętnienia dla wybranych niejonowych surfaktantów, stężenie surfaktanta 1%**

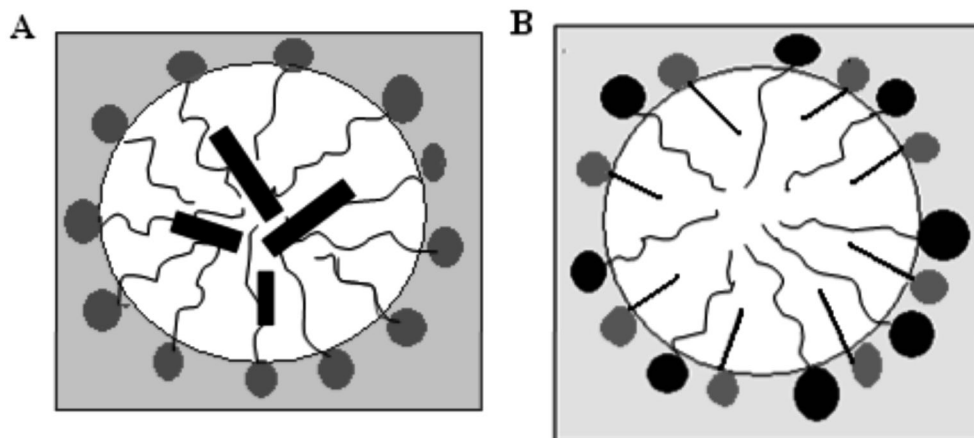
Surfaktant	Temperatura zmętnienia [°C]
<b>IGEPAL: wzór ogólny <math>R-C_6H_8O(C_2H_4O)_{n-1}CH_2CH_2OH</math></b>	
CA-620 ( $R=C_8H_{17}$ ; $n=7$ )	22
CO-630 ( $R=C_9H_{19}$ ; $n=9$ )	54
CO-610 ( $R=C_9H_{19}$ ; $n=7.5$ )	26
<b>AGM ACETAL: wzór ogólny <math>R-CH[O(C_2H_4O)_mCH_3]_2</math></b>	
AGM-7(3) ( $R=C_7H_{14}$ ; $m=3$ )	34
AGM-11(3) ( $R=C_{11}H_{23}$ ; $m=3$ )	30
AGM-13(3) ( $R=C_{13}H_{27}$ ; $m=3$ )	29
<b>Typy alkilopolioksyetylenoglikolo mono etery:</b> <b><math>CH_3-(CH_2)_{n-1}O(C_2H_4O)_mH</math>, <math>C_nE_m</math> (E=grupy oksyetylenowe)</b>	
$C_4E_1$	44,5
$C_6E_2$	0
$C_6E_6$	83
$C_8E_3$	8
$C_8E_4$	40
$C_8E_5$	60
$C_{10}E_3$	0
$C_{10}E_5$	45
$C_{12}E_3$	0
$C_{12}E_4$ (Brij-30)	2
$C_{12}E_5$	31
$C_{12}E_{10}$	77
$C_{12}E_{23}$ (Brij-35)	>100
polioksyetylenowany -7.5-nonylofenyloeter ( <b>PONPE 7.5</b> )	1
polioksyetylenowany -9.5- octylofenyloeter ( <b>Triton X-100</b> )	64
polioksyetylenowany-7.5-octylofenyloeter ( <b>Triton X-114</b> )	25
monooleinian sorbitolu ( <b>Tween 80</b> )	93

Badania wykonane dla kompozycji dodecylsulfianu sodu (SDS) i chlorku dodecylpirydyniowego (DPC) w obecności 0,15 M NaCl dowiodły, że istnieje obszar stężeń ( $C_{SDS} \approx 10^{-4}$  M/dm<sup>3</sup> i  $C_{DPC} \approx 10^{-3}$  M/dm<sup>3</sup>, przy których pojawia się osad, natomiast stężenia niższe dają roztwór rzeczywisty, a wyższe – micelarny [5].

### 3. Metody ekstrakcji z użyciem surfaktanta

Alternatywna do klasycznej ekstrakcji jest ekstrakcja wspomaganą micelarnie (ang. *micellar mediated extraction*, MME), gdzie w miejsce rozpuszczalnika organicznego, bardzo wydajnego lecz często szkodliwego, stosowany jest wodny roztwór surfaktanta, mogącego w hydrofobowym wnętrzu micel solubilizować pożądany składnik. Wodne roztwory micelar-

ne mają zdolność rozpuszczania różnych substancji hydrofobowych (głównie organicznych jonowych i niejonowych), nierozpuszczalnych lub wykazujących minimalną rozpuszczalność w wodzie. Proces ten (solubilizacja) jest możliwy dzięki tworzeniu się w wodnych roztworach surfaktantów mikroemulsji (układ makroskopowo homogeniczny, mikroskopowo heterogeniczny). Substancje polarne nierozpuszczalne w wodzie wbudowują się w strukturę miceli (tworzą strukturę mieszaną), natomiast związki niepolarne lokują się w hydrofobowym wnętrzu miceli [10]. Tak powstały agregat może znacznie łatwiej przenikać przez hydrofilowe błony półprzepuszczalne, co ma istotne znaczenie np. przy tworzeniu postaci leków lub kosmetyków.



Rys.2. Schemat solubilizacji. A – solubilizacja substancji hydrofobowych, B – solubilizacja substancji hydrofobowej zawierające jedną grupę polarną (np. anilina)

Fig.2. Scheme of solubilization. A – hydrophobic substance, B – hydrophobic substance with polar group/side (e.g. aniline)

Metoda ta jest coraz szerzej wykorzystywana do wzbogacania analitów w badaniach ochrony środowiska, do oznaczania śladowych ilości pierwiastków ciężkich oraz śladowych ilości toksyn w próbkach biologicznych [11, 12]. W porównaniu z metodą ekstrakcji ciecz-ciecz lub ciało stałe-ciecz nie wymaga użycia toksycznych rozpuszczalników organicznych [13]. Metoda ta z powodzeniem może być wykorzystana do pozyskiwania substancji biologicznie czynnych z materiału roślinnego. Stosowanie wyłącznie wody jako rozpuszczalnika sprawia, że wyekstrahowane substancje można bezpiecznie stosować w żywności, farmaceutykach czy kosmetykach. Ze względu na niskie wartości CMC dla surfaktantów obojętnych (niejonowe i układy anionowe/kationowe) stosuje się je w bardzo małych ilościach, co stanowi dodatkową zaletę tej metody [4].

Proces solubilizacji, wykorzystywany w technice MME, zachodzi zgodnie z równaniem stałej podziału, wyrażonej w postaci

$$K_b = \frac{S_{\text{koacerwat}}}{S_{\text{precypitat}} \cdot c_{\text{surf}}}$$

$$c_{\text{surf}} = c_{\text{surf}} - \text{CMC}$$

gdzie:

- $S_{\text{koac}}$  i  $S_{\text{prec}}$  – odpowiednio stężenie substancji rozpuszczonej w fazie surfaktanta oraz w fazie wodnej,  
 $c_{\text{surf}}$  – całkowite stężenia surfaktanta,  
 CMC – krytyczne stężenie micelarne,  
 $c_{\text{surf}}$  – odpowiada stężeniu surfaktanta w koacerwacie.

Najlepsze właściwości solubilizujące wykazują surfaktanty niejonowe. Czynniki, które wpływają na solubilizację to struktura i typ surfaktanta, obecność elektrolitów, obecność innych substancji organicznych (polimery i monomery) oraz temperatura [4].

W wielu przypadkach trudno oddzielić zakres stosowania obu metod ekstrakcji: CPE i MME. Znane są dwie metody ekstrakcji z użyciem surfaktantów. Obie metody wykorzystują zdolność surfaktantów do tworzenia miceli i solubilizacji substancji. Pierwsza metoda to CPE (*Cloud-Point Extraction*). W metodzie tej rolę rozpuszczalnika ekstrakcyjnego pełni koacerwat otrzymywany z jednorodnego roztworu surfaktanta [11], poprzez ogrzanie powyżej temperatury zmętnienia dla surfaktantów niejonowych lub ochłodzenie dla układów anionowo/kationowych. W przypadku ekstrakcji płynów fizjologicznych (krew, osocze), aby nastąpił rozdział faz niezbędna jest obecność soli [4]. Dla surfaktantów jonowych istotne są również pH, dodatek soli, obecność rozpuszczalników organicznych [11]. Ponieważ fazy różnią się gęstością, ich separację uzyskujemy poprzez odwirowanie mieszaniny [4], a następnie ochłodzenie (wzrost lepkości fazy micelarnej) i dekantację próbki. Proces kończy odparownie pozostałości rozpuszczalnika [11].

Druga metoda to tzw. rozdział na micelach (*Micelle-Mediated Separation* – MMS) składający się z dwóch etapów: MME (*Micelle-Mediated Extraction*) i CPC (*Cloud Point Concentration*). W metodzie MME rozpuszczalnikiem ekstrakcyjnym jest roztwór surfaktanta o stężeniu niższym niż krytyczne stężenie micelarne CMC (*Critical Micelle Concentration*). Przy tym stężeniu cząsteczki surfaktanta tworzą agregaty o rozmiarach koloidalnych, micelle, które mogą ekstrahować substancję (hydrofobową lub niepolarną) z materiału roślinnego.

Wyekstrahowana substancja jest następnie zateżniona przy użyciu metody CPC. W tej metodzie każdy anionowy, kationowy lub niejonowy surfaktant dzieli roztwór na dwie fazy:

- bogatą w surfaktant fazę zawierającą substancję ekstrahowaną – koacerwat;
- fazę wodną w której stężenie surfaktanta jest bliskie CMC – precypitat.

Najczęściej stosowanymi surfaktantami w metodzie CPC są surfaktanty niejonowe, co wymaga dodatkowego ogrzewania w celu rozdziału faz. Mała objętość fazy z detergentem uzyskiwana w tej technice pozwala na otrzymanie stężonego roztworu ekstrahenta. Metoda MME jest prosta, bezpieczna, ekonomiczna i wykorzystuje nietoksyczne odczynniki [12]. Mimo, że wprowadzony podział metod jest dość czytelny, to jednak na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że pojęcia metod MMS i CPE często używane są zamiennie.

#### 4. Przykłady zastosowań

W wyżej opisanych metodach stosuje się najczęściej dwa rodzaje surfaktantów [13]:

- niejonowe związki powierzchniowo-czynne o ogólnym wzorze  $RX(OCH_2CH_2)_nOH$ , gdzie R-grupa alkilowa, X-grupa fenylowa, atom tlenu, grupa karbonylowa;
- układy kationowo-anionowe (jony podwójne, zwitteriony) o ogólnym wzorze  $R(CH_3)_2N^+(CH_2)_nOSO_3^-$ , gdzie R-grupa alkilowa.

Metody CPE i MME znajdują głównie zastosowanie w ekstrakcji jonów metali ciężkich, zanieczyszczeń organicznych w środowisku, substancji biologicznych [13]. Z powodzeniem z materiału biologicznego można ekstrahować substancje takie jak: wankomycyna, witaminy A, E, K, B<sub>1</sub>, oraz paracetamol, flurbiprofen, kwas salicylowy. Jako niejonowy surfaktant stosuje się zazwyczaj Triton X-114 a wydajność procesu mieści się w granicach 80–100% [11].

W. Liu et al. opracowali metodę ekstrakcji barwników Sudan I-IV ze sproszkowanej papryki chili. Próbkę wstępnie roztworzono w wodzie stosując pole ultradźwiękowe i prześączone. W badaniach zastosowano 3% roztwór surfaktanta niejonowego o nazwie handlowej Triton X-100 (izooktylfenoksypolietoksyetanol) oraz 10% węglanu sodu. Temperatura procesu wynosiła 70°C i była utrzymywana przez 30 min [14]. Po zakończeniu ogrzewania próbkę wirowano przy 4000 obr./min., otrzymując z 10 ml wyjściowego roztworu 0,5 ml koncentratu. Z. Shi et al. opracowali metodę ekstrakcji dwóch kumaryny (eskuliny i eskuletyny) z kory jesionu. Zastosowali 5% stężenie niejonowego surfaktanta Genapol X-080 (eter monoalkilowy glikolu oligoetylenowego) i 20% stężenie NaCl w temperaturze 55°C przez 30 min [15]. W celu dokonania pełnej analizy koncentratu autorzy rozcieńczyli go metanolem (dla obniżenia lepkości), sączyli przez 0,45 µm nylonową membranę i tak przygotowaną próbkę badali metodą chromatografii cieczowej.

M.P.K. Choi et al. zastosowali tę metodę do otrzymywania składników aktywnych (triterpenowych saponin) z ekstraktów z korzeni żeńszenia. Użyto 1% Triton X-100 (izooktylfenoksypolietoksyetanol) oraz 4 g siarczanu amonu na 10 ml próbki. Proces prowadzono w temperaturze 78°C przez 1 h [16].

K. Kiathevest et al. [12] zastosowali metodę MMS do otrzymywania antrachinonów z korzeni morwy indyjskiej, która jest alternatywą dla znanych metod ekstrakcji etanolem, DMSO lub tzw. PHW (gorącą wodą pod ciśnieniem w temperaturze 200°C). W pierwszym etapie (MME) użyto niejonowych surfaktantów Genapol X-080 lub Triton X-100 w zakresie stężeń 0–20% v/v. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 30°C przez 4 h, mieszając z prędkością 140 RPM lub na łaźni ultradźwiękowej. Proces zatężania (CPC) przeprowadzono przez dodanie niejonowych surfaktantów oraz chlorku sodu w ilości 0,1 g/30 ml roztworu do otrzymanego wcześniej ekstraktu. Następnie roztwór podgrzano w celu rozdzielenia faz.

Robards [17] rekomendował w/w metody do określania zawartości i wyodrębniania bioaktywnych polifenoli (flawonów, flawanonów, antocyjanów) z materiału roślinnego.

Kabir i współautorzy [18] badali kompozycje tłuszczowych mono- di- i triestów sacharozy jako substancji mogących znaleźć zastosowanie w ekstrakcji micelarnej węglowodorów parafinowych. Niskie temperatury zmętnienia osiągnęły m.in. dla 2% roztworu kompozycji surfaktantów w obecności NaCl oraz NaCNS. Autorzy zastosowali również w podobnym celu mieszaniny estrów tłuszczowych sacharozy i polioksyetylenowanego alkoholu dodecylowego. Zbadali wpływ momentu dipolowego zastosowanych surfaktantów na możliwość solubilizacji węglowodorów. Uzyskane wyniki wskazują na fakt, że obok niejonowych surfaktantów o budowie polieterów (jak Triton), w ekstrakcji micelarnej można także z powodzeniem stosować tłuszczowe estry sacharozy, ewentualnie także innych polioli.

Znany jest także sposób otrzymywania stężonych nanodyspersji β-karotenów w wodzie bez użycia rozpuszczalników organicznych, przeznaczonych dla przemysłu spożywczego. Do solubilizacji stosuje się między innymi takie surfaktanty jak SFAE (estry sacharozy i kwasów tłuszczowych) o HLB około 15, SLS (siarczan laurylosodowy) oraz cyklodekstryny [19–21]. Otrzymane w ten sposób koncentraty wprowadzono wprost do produktów żywnościowych, osiągając wysoki stopień homogenizacji substancji aktywnych mimo wybitnie

hydrofilowego środowiska (np. w substytutach soków owocowych, jako barwne dodatki do przetworów mlecznych itp.).

Hangay i Kelen [22] uzyskali 50% wodny ekstrakt z kwiatów nagietka stosując estry oksyetylenowanych wyższych alkoholi ( $C_{12}$ – $C_{15}$ ) i kwasu fosforowego. Podają również możliwość zastosowania znanych handlowych związków powierzchniowo czynnych tj. mieszaninę Steareth-2 i Steareth 21 (oksyetylenowane alkohole stearylowe), PEG-5 Gliceryl Stearate (stearynian polietylenoglikolo-5 glicerolu), POE-5 Stearyl Stearate (stearynian polioksyetyleno-5 stearylu), Glycerin Sorbitan Fatty Acid Ester (mieszanina estrów kwasów tłuszczowych i gliceryny oraz sorbitolu), Triceteareth-4 Phosphate (fosforan tri-oksyetylenowanego alkoholu cetylowego), mieszaninę Gliceryl Stearate i PEG-100 Stearate (stearynian glicerolu i stearynian poliglikolu etylenowego) oraz mieszaninę Ceteareth-6, Stearyl Alkohol i Ceteareth-25 (oksyetylenowany alkohol cetylowy, alkohol stearylowy) [23]. Autorzy zastosowali sekwencje surfaktantów o stopniowo zmieniającym się HLB, a uzyskane ekstrakty z powodzeniem wykorzystano w produktach farmakologicznych i kosmetycznych [24].

Pourreza i Elhami zastosowali metodę CPE do zateżania próbek zawierających śladowe ilości amarantu w celu ich spektroskopowego oznaczenia. Zastosowano surfaktant Triton X-100 (izooktylofenoksypolietoksietanol) [25]. Bingjia i współautorzy zastosowali metodę CPE w ekstrakcji policyklicznych, aromatycznych węglowodorów. Użyto dwóch surfaktantów silikonowych DC-190 i DC-193 (Oksyetylenowany i oksypropylenowany polidimetylo-metylosiloksan). Uzyskano blisko 100% wydajność procesu [26].

W większości opisanych wyżej przypadków stosowano do ekstrakcji substancji aktywnych metodą CPE mieszaniny surfaktantów anionowych i kationowych oraz polieterowe surfaktanty niejonowe – alkohole tłuszczowe polioksyetylenowane i polieterowe pochodne glikolu etylenowego. Pozwoliło to na poznanie procesu i rządzących nim mechanizmów. W zastosowaniach praktycznych za bardziej obiecujące można jednak uznać próby wykorzystania w ww. celu surfaktantów o strukturze estrów: tłuszczowych estrów sacharozy, gliceryny, glikolu etylenowego i sorbitolu. Estry te stosowane są do tworzenia układów dyspersyjnych w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i kosmetycznym. Charakteryzuje je szybka biodegradacja bez szkodliwych produktów pośrednich i brak oddziaływań alergicznych z organizmem człowieka.

A zatem stężone ekstrakty substancji aktywnych w koloidach estrów tych polioli mogą być wprost stosowane do produkcji emulsji, pian i suspensji o pożądanym właściwościach. Wówczas surfaktant wykorzystany w ekstrakcji będzie w produkcie końcowym pełnił rolę dyspergatora. Taką możliwość potwierdzają, nieliczne jak dotąd, doniesienia patentowe.

## 5. Wnioski

Ze względu na rosnące zainteresowanie przedstawionymi powyżej metodami ekstrakcji wydaje się celowe badanie wpływu typu surfaktanta, temperatury procesu oraz wielu czynników środowiska takich jak pH, obecność soli, obecność innych substancji organicznych na sam proces ekstrakcji surowców roślinnych oraz na właściwości użytkowe otrzymanych ekstraktów. Ekstrakcja i wyodrębnianie indywidualnych składników (lub grup związków) przebiega w wyżej opisanych warunkach w temperaturze niższej niż ekstrakcja wrzącymi rozpuszczalnikami organicznymi. Nie bez znaczenia są też względy ekonomiczne – stężenia surfaktantów są niskie, a ich obecność w produkcie końcowym może podnosić jego walo-



ry. Brak kontaktu z organicznymi rozpuszczalnikami pozwala także na szersze zastosowanie wydzielonych substancji w bezpośrednim kontakcie z organizmem człowieka. Ponadto struktura miceli zabezpiecza wiele z ekstrahowanych związków przed szkodliwym wpływem utleniaczy i przedłuża ich trwałość. Istnieje potencjalna możliwość komponowania tak przygotowanych ekstraktów w różne formy kosmetyczne, w których wprowadzone z ekstraktami związki powierzchniowo czynne mogą pełnić również swoje tradycyjne role (emulgatorów, zwilżaczy itp.), co może być również celem przyszłych badań.

## Literatura

- [1] Zieliński R., *Surfaktanty*, Wyd. Akad. Ekon., Poznań 2000.
- [2] Dutkiewicz E.T., *Fizykochemia powierzchni*, WNT, Warszawa 1998, 137-208.
- [3] Ogonowski J., Tomaszewicz-Potępa A., *Analiza związków powierzchniowo-czynnych*, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2004.
- [4] Quina F.H., Hinze W.L., *Sufractant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach*, Ind. Eng. Chem. Res. 38, 1999, 4150-4168.
- [5] Abe M., Scamehorn J.F., *Mixed surfactant system*, *Surfactant science series*, Marcel Dekker 124, New York 2005.
- [6] Silva M. F., Fernandez L., Olsina R.A., Stacchiola D., *Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol*, [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TF4-3S9RDPK-X&\\_user=450534&\\_coverDate=04%2F30%2F1997&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1240165947&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000021478&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=450534&md5=661549941e42bfd080e961e9beb0e196](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF4-3S9RDPK-X&_user=450534&_coverDate=04%2F30%2F1997&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1240165947&_rerunOrigin=google&_acct=C000021478&_version=1&_urlVersion=0&_userid=450534&md5=661549941e42bfd080e961e9beb0e196) – aff2Anal. Chimica Acta 342, 1997, 229-238.
- [7] Saitoh T., Tani H., Kamidate T., Watanabe H., *Phase separation in aqueous micellar solutions of nonionic surfactants for protein separation*, Trends in analytical chemistry 14, 1995, 213-217.
- [8] Quina F.H., Alonso E.O., Farah J.P.S., *Incorporation of Nonionic Solutes into Aqueous Micelles: A Linear Solvation Free Energy Relationship Analysis*, J. Phys. Chem. 99, 1995, 11708-11723.
- [9] Carabias-Martinez R., Rodriguez-Gonzalo E., Moreno-Cordero B., Perez-Pavon J.L., Garcia-Pinto C., Fernandez Laespada E., *Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis*, Journal of Chromatography A 902, 2000, 251-265.
- [10] Paul B.K., Moulik S.P., *Uses and applications of microemulsions*, Current Science 80, 2001, 990-1001.
- [11] Madej K., *Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds*, Trends in Analytical Chemistry 28, 2009, 436-446.
- [12] Kiathevest K., Goto M., Sasaki M., Pavasant P., Shotipruk A., *Extraction and concentration of anthraquinones from roots of Morindacitifolia by non-ionic surfactant solution*, Separation and Purification Technology 66, 2009, 111-117.

- [13] Szymanski J., *Surfactant enhanced non-classical extraction*, J. Radioanal. Nucl. Chem. 246, 2000, 635-642.
- [14] Liu W., Zhao W., Chen J., Yang M., *A cloud point extractions approach using Triton X-100 for the separation and preconcentration of Sudan dyes in chilli powder*, Anal.Chim. Acta 605, 2007, 41-45.
- [15] Shi Z., Zhu X., Zhang H., *Micelle-mediated extraction and cloud point preconcentration for the analysis of aesculin and aesculetin in Cortex fraxini by HPLC*, J. Pharm. Biomed. Anal. 44, 2007, 867-873.
- [16] Choi M.P.K., Chan K.K.C., Leung H.W., Huie C.W., *Pressurized liquid extraction of active ingredients (ginsenosides) from medicinal plants using non-ionic surfactant solutions*, J. Chromatogr. A 983, 2003, 153-162.
- [17] Roberts K., *Strategies for the determination of bioactive phenols in plants, fruit and vegetables*, Journal of Chromatography A 1000, 2003, 657-691.
- [18] Kabir M.H., Aramaki K., Ishitobi M., Kunieda H., *Cloud point and formation of microemulsions in sucrose dodecanoate systems*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 216, 2003, 65-74.
- [19] Fullmer L., Emmick T., US 0037115A1 (February 17, 2005).
- [20] Hoffmann F., La Roche & CO., Aktiengesellschaft, GB 1502895 (March 8, 1978).
- [21] Fortier N.E., PCT/US96/05560 (April 23, 1996).
- [22] Hangay G., Kelen A., *Investigation of Medicinal and Cosmetic Products Containing Marigold Flower Extracts, in Special Respect to the Applied Detergents*, Olaj Szappan Kozmetika 50, 2001, 183-188.
- [23] Hangay G., Kelen A., Patent HU 200938 (August 28, 1994).
- [24] Hangay G., Kelen A., Ranky K., Gulyas A., US Patent 5080901 (January 14, 1992).
- [25] Pourreza N., Elhami S., *Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Amaranth in Food Samples Using Nonionic Surfactant Triton X-100 and Tetrabutylammonium Hydrogen Sulfate*, J. Iran. Chem. Soc. 6, 2009, 784-788.
- [26] Bingjia Y., Li Y., Qiong H., Akita S., *Cloud Point Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution with Silicone Surfactants*, Chin. J. Chem. Eng. 15, 2007, 468-473.