

Rozprawa doktorska - STRESZCZENIE

„Opracowanie podstaw technologii ekstraktów biologicznie aktywnych z biomasy z użyciem wody w stanie podkrytycznym”

Woda jest rozpuszczalnikiem, którego polarność zależy od parametrów procesu. Jest ona szczególnie przydatna do ekstrakcji związków chemicznych o dużym stopniu polarności, zwłaszcza z materiałów pochodzenia roślinnego. Ze względu na wyjątkowy charakter woda ciągle znajduje nowe zastosowania w technologiach ekstrakcji związków biologicznie aktywnych z surowców roślinnych. Związki polarne pochodzenia roślinnego stanowią ważną grupę antyoksydantów, są wykorzystywane w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym i paszowym. Zastosowanie ekstrakcji podkrytycznej wodą eliminuje użycie rozpuszczalników organicznych, wpływając na bezpieczeństwo, wysoką jakość oraz szerokie możliwości zastosowania ekstraktów roślinnych. Woda w stanie podkrytycznym umożliwia ekstrakcję zarówno substancji polarnych, jak i niektórych substancji niepolarnych. Zmiana parametrów procesowych istotnie wpływa na przebieg procesu ekstrakcji podkrytycznej.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie podstaw technologii ekstraktów roślinnych wytwarzanych z biomasy przy użyciu wody w stanie podkrytycznym oraz przygotowanie projektu konstrukcyjnego ekstraktora ciśnieniowego w skali przemysłowej. Jednymi z najważniejszych kryteriów projektowych procesów technologicznych oraz dedykowanych im urządzeń są optymalne parametry procesowe, jak również optymalny kształt zastosowanych reaktorów. Odpowiednio dobrana technologia, jej parametry oraz poszczególne urządzenia pozwalają na pozyskanie pożądaných związków chemicznych w ekstraktach, przy minimalizacji nakładów inwestycyjnych i kosztów operacyjnych. Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie optymalnych parametrów prowadzenia procesu ekstrakcji substancji bioaktywnych z kory czterech gatunków drzew: czereśni (*Prunus avium* L.), orzecha włoskiego (*Juglans regia* L.), klonu zwyczajnego (*Acer platanoides* L.) oraz dębu (*Quercus robur* L.). Badanymi zmiennymi procesowymi były temperatura rozpuszczalnika, wielkość frakcji surowca i czas trwania procesu. Badano również wpływ parametrów geometrycznych i kształtu celki ciśnieniowej na wydajność procesu ekstrakcji. Parametrami określającymi jakość ekstraktów pozyskanych przy różnych parametrach procesu były całkowita zawartość polifenoli, całkowita zawartość flawonoidów oraz aktywność antyoksydacyjna. W przypadku kory czereśni (*Prunus avium* L.) obserwowano wzrost wszystkich trzech parametrów określających jakość ekstraktu do osiągnięcia temperatury $140 \pm 3^\circ\text{C}$, następnie obserwowano degradację jakości ekstraktu objawiającą się spadkiem zawartości polifenoli, flawonoidów

i aktywności antyoksydacyjnej. W przypadku kory orzecha włoskiego (*Juglans regia* L.) punktem granicznym (wzrost / spadek jakości ekstraktu) była temperatura 131,6°C, natomiast kory dębu (*Quercus* L.) 120±3,5°C. Badania ekstraktów z klonu zwyczajnego (*Acer platanoides* L.) wykazują wzrost zawartości polifenoli, flawonoidów i aktywności antyoksydacyjnej wraz ze wzrostem temperatury procesu w całym badanym zakresie zmienności tego parametru 110 do 170°C.

Badania wpływu wielkości frakcji surowca na całkowitą zawartość polifenoli, flawonoidów i aktywność antyoksydacyjną pozyskanych ekstraktów przy użyciu wody w warunkach podkrytycznych przeprowadzono na dwóch surowcach korze czereśni (*Prunus avium* L.) oraz orzecha włoskiego (*Juglans regia* L.). W obu przypadkach wzrost wielkości frakcji surowca powodował spadek zawartości substancji bioaktywnych i aktywności antyoksydacyjnej.

W pracy przedstawiono również wyniki badań wpływu czasu trwania procesu ekstrakcji wodą w warunkach podkrytycznych na całkowitą zawartość polifenoli, flawonoidów i aktywność antyoksydacyjną pozyskanych ekstraktów. W przypadku kory czereśni (*Prunus avium* L.) zaobserwowano wzrost zawartości badanych substancji bioaktywnych i aktywności antyoksydacyjnej, natomiast w przypadku kory orzecha włoskiego (*Juglans regia* L.) spadek związany ze wzrostem czasu trwania procesu. Badania kory klonu zwyczajnego (*Acer platanoides* L.) i dębu (*Quercus robur* L.) nie wykazały istotnego statystycznie wpływu czasu trwania procesu na zawartość badanych substancji bioaktywnych i aktywności antyoksydacyjnej.

Badania wpływu parametrów geometrycznych i kształtu celki ciśnieniowej przeprowadzone przy użyciu kory dwóch gatunków drzew klonu zwyczajnego (*Acer platanoides* L.) i dębu (*Quercus robur* L.) nie wykazały istotnego statystycznie wpływu na wydajność procesu ekstrakcji wodą w warunkach podkrytycznych.

Wyniki przeprowadzonych prac badawczych przyczyniły się do usystematyzowania wiedzy na temat wpływu parametrów procesowych oraz geometrycznych celek ciśnieniowych na przebieg procesu ekstrakcji podkrytycznej oraz umożliwiły opracowanie założeń do konstrukcji ekstraktora ciśnieniowego. Rezultatem przeprowadzonych prac badawczych jest opracowanie projektu konstrukcyjnego celi ciśnieniowej o pojemności 40 dm³ oraz projektu technologicznego instalacji do pozyskiwania substancji bioaktywnych przy użyciu wody w warunkach podkrytycznych.

Słowa kluczowe: ekstrakcja, woda podkrytyczna, cела ekstrakcyjna, ekstraktor.

Ph.D. thesis - ABSTRACT

„Development of the basis for the technology of biologically active extracts from biomass using subcritical water”

Water is a solvent with highly dependent polarity on the process parameters. It is particularly useful for the extraction of chemical compounds with a high degree of polarity, especially from plant materials. Due to its unique nature, water is constantly finding new applications in technologies for the extraction of biologically active compounds from plant materials. Polar compounds of plant origin are an important group of antioxidants, they are used in the food, cosmetics, pharmaceutical and feed industries. The application of subcritical water extraction eliminates the use of organic solvents, affecting the safety, high quality and wide range of applications of plant extracts. Subcritical water allows the extraction of both polar and some non-polar substances. A change in process parameters significantly affects the course of the subcritical extraction process.

The aim of this research was to develop the basis for the technology of plant extracts produced from biomass using subcritical water and to prepare an industrial-scale design of a extraction pressure cell. One of the most important design criteria for technological processes and dedicated equipment are optimal process parameters, as well as the optimal shape of the reactors used. Properly selected technology, its parameters and individual devices allow for the acquisition of the desired chemical compounds in extracts, while minimizing capital expenditures and operating costs. The conducted research allowed to determine the optimal parameters of the extraction process of bioactive compounds from the bark of four tree species: sweet cherry (*Prunus avium* L.), walnut (*Juglans regia* L.), norway maple (*Acer platanoides* L.) and oak (*Quercus robur* L.). The process variables studied were the solvent temperature, raw material fraction size and process duration. The influence of geometry and shape of the pressure cell on the efficiency of the extraction process was also investigated. The parameters determining the quality of extracts obtained at different process parameters were the total polyphenols content, total flavonoids content and antioxidant activity. In the case of cherry bark (*Prunus avium* L.), an increase in all three parameters determining the quality of the extract was observed until the temperature of $140\pm 3^{\circ}\text{C}$, followed by a degradation of the quality of the extract manifested by a decrease in the content of polyphenols, flavonoids and antioxidant activity. In the case of walnut bark (*Juglans regia* L.), the temperature of 131.6°C was the breaking point (increase/decrease in the quality of the extract), while in the case of oak bark

(*Quercus robur* L.) it was $120 \pm 3.5^\circ\text{C}$. Studies carried out on bark extracts of norway maple (*Acer platanoides* L.) indicates an increase in the content of polyphenols, flavonoids and antioxidant activity with an increase in the process temperature in the entire range of variation of this parameter 110 to 170°C .

The study of the impact of the raw material fraction size on the total polyphenols content, total flavonoids content and antioxidant activity of the extracts obtained using water in subcritical conditions was carried out on two raw materials: cherry bark (*Prunus avium* L.) and walnut bark (*Juglans regia* L.). In both cases, an increase in the raw material fraction size resulted in a decrease in the content of bioactive substances and antioxidant activity.

The research works includes also studies on the impact of the subcritical water extraction process duration on the total content of polyphenols, flavonoids and antioxidant activity of the extracts obtained. In the case of cherry bark (*Prunus avium* L.), an increase in the content of the tested bioactive substances and antioxidant activity was observed, while in the case of walnut bark (*Juglans regia* L.) a decrease was observed as a result of an increase in the process duration. Studies of norway maple bark (*Acer platanoides* L.) and oak bark (*Quercus robur* L.) did not indicate a statistically significant effect of the duration of the process on the content of the tested bioactive substances and antioxidant activity.

Studies on the impact of geometry and shape of the pressure cell carried out using the bark of two species of trees: norway maple (*Acer platanoides* L.) and oak (*Quercus robur* L.) did not indicate a statistically significant effect on the efficiency of the water extraction process in subcritical conditions.

The results of the research work contributed to the systematization of knowledge about the influence of process parameters and geometry of pressure cell on the course of the subcritical water extraction process and enabled the development of assumptions for the construction of a pressure cell for extraction system. The result of the research work is the development of a pressure cell design with a capacity of 40 dm^3 and a technological diagram of a system for obtaining bioactive substances using water in subcritical conditions.

Keywords: extraction, subcritical water, extraction cell, extractor.