

Ewa Majewska i Ewa Białecka-Florjańczyk

Zakład Chemii Organicznej
Katedra Chemii
Wydział Nauk o Żywności
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego
ul. Nowoursynowska 159c, 02-789 Warszawa
tel. 22 593 76 12
fax 22 593 76 35
email: ewa_majewska@sggw.pl

ZIELONA CHEMIA W PRZEMYSŁE SPOŻYWCZYM

GREEN CHEMISTRY IN FOOD INDUSTRY

Abstrakt: Zielona chemia dotyczy nowego podejścia do zagadnienia syntezy, przeróbki i wykorzystania związków chemicznych, co ma na celu zmniejszenie zagrożenia dla środowiska i zdrowia człowieka. W przemyśle spożywczym zielona chemia koncentruje się głównie na zastosowaniu alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych (np. syntezy biochemiczne) oraz zastosowaniu takich warunków reakcji, które zwiększają selektywność i zmniejszają ilość odpadów oraz emisji zanieczyszczeń (np. użycie rozpuszczalników nadkrytycznych, które wykazują mniej szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie człowieka). W artykule przedstawiono najważniejsze procesy chemiczne i technologiczne wykorzystywane w przemyśle spożywczym, które są prowadzone zgodnie z zasadami zielonej chemii.

Słowa kluczowe: zielona chemia, przemysł spożywczy, reakcje enzymatyczne, nowe rozpuszczalniki

Abstract: Green chemistry concerns a new approach towards synthesis, processing and utilization of chemical compounds, which aims at reducing environment and health hazard. In food industry, green chemistry focuses mainly on alternative synthesis pathways of chemical compounds (for example biochemical synthesis) as well as on applying such reaction conditions which can on one hand increase selectivity and on the other reduce the waste quantity and atmospheric emission (for example by employing supercritical solvents, which show less harmful effect on environment and human health). This article describes the most important chemical and technological processes in food industry, which are carried out according to green chemistry rules.

Keywords: green chemistry, food industry, enzymatic reactions, novel solvents

Wprowadzenie

Pojęcie zielonej chemii (*green chemistry*) zostało wprowadzone po raz pierwszy przez P.T. Anastasa w 1991 roku w programie Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (*US Environmental Protection Agency EPA*) [1]. Bezpośrednią przyczyną powstania i rozwoju zielonej chemii były problemy wynikające z wyczerpywania się tradycyjnych źródeł surowcowych i materiałowych, a także nadmierne skażenie środowiska naturalnego spowodowanego emisją zanieczyszczeń.

Celem zielonej chemii jest projektowanie produktów i procesów chemicznych, które zmniejszają lub eliminują użycie i wytwarzanie niebezpiecznych substancji, a więc w przeciwieństwie do dotychczasowego podejścia zielona chemia wymaga wprowadzania nowych technologii oraz chemikaliów z uwzględnieniem wcześniejszych skutków ich wdrożenia, zwłaszcza zużycia surowców i powstałych

odpadów [2]. W 1998 roku P.T. Anastas i J. Warner sprecyzowali 12 zasad definiujących zakres i istotę zielonej chemii [1]. Zasady te sprowadzają się do eliminowania niebezpiecznych substancji i technologii poprzez: rozważny dobór metody prowadzenia procesów chemicznych (preferowane są bardzo selektywne katalizatory, w szczególności enzymy) i reagentów (eliminowanie toksycznych odczynników, a także rozpuszczalników), stosowanie surowców odnawialnych oraz dążenie do wprowadzania produktów biodegradowalnych.

Zielona chemia stała się nauką interdyscyplinarną. Niektóre z zasad zielonej chemii dały inspiracje do powstania nowych dyscyplin chemii i technologii. Środowiska naukowe, przemysłowe i polityczne uświadomiły sobie, że zielona chemia jest obecnie jednym z najważniejszych problemów społecznych,

ekonomicznych i ekologicznych współczesnej nauki i techniki.

Założenia zielonej chemii dotyczą także przemysłu spożywczego. Rozwojowi tej branży towarzyszy bowiem szereg trudnych do rozwiązania zagadnień związanych m.in. z zaspokojeniem potrzeb surowcowych oraz zużyciem substancji pomocniczych (rozpuszczalniki, katalizatory, związki syntetyczne), a także rosnącą wraz ze skalą produkcji ilością odpadów i produktów ubocznych.

W przemyśle spożywczym zielona chemia koncentruje się głównie na:

- zastosowaniu alternatywnych dróg syntezy związków chemicznych (przykładem są naturalne procesy fotochemiczne, syntezy biochemiczne, alternatywne surowce, które są mniej szkodliwe i surowce odnawialne, np. biomasa)
- zastosowaniu alternatywnych warunków reakcji, które zwiększają selektywność i zmniejszają ilość odpadów oraz emisji zanieczyszczeń (np. użycie rozpuszczalników nadkrytycznych, które wykazują mniej szkodliwy wpływ na środowisko i zdrowie człowieka).

Reakcje enzymatyczne

Reakcje katalityczne stanowią filar zielonej chemii. Katalizatory, dzięki selektywności, przyczyniają się do redukcji ilości odpadów w produkcji, a poprzez zmniejszenie zużycia energii aktywacji powodują, że procesy z ich udziałem przebiegają w niższych temperaturach. Zgodnie z zasadami zielonej chemii, reakcje katalityczne, szczególnie wysokoselektywne, powinny być przedmiotem preferencji. Wybitną selektywnością odznaczają się biokatalizatory, czyli enzymy.

Enzymy są bardzo efektywnymi katalizatorami - cechuje je wielokrotnie większa aktywność niż katalizatory syntetyczne, są zdolne katalizować reakcje, których nie można przeprowadzić na drodze syntezy organicznej, co więcej wykazują chemio-, regio-, stereo- i enancjosekcyficzność działania. Enzymy ulegają całkowitej degradacji i w przeciwieństwie do katalizatorów syntetycznych, np. katalizatorów metalicznych, nie powodują skażenia środowiska. Reakcje enzymatyczne mogą być prowadzone w środowisku wodnym, w łagodnych warunkach temperatury pokojowej. Przez U.S. FDA (*Food and Drug Administration*) enzymy zostały uznane za bezpieczne dodatki do żywności i znalazły się na liście GRAS (*Generally Recognized as Safe*).

Niestety czyste enzymy są reagentami kosztownymi, z kolei samodzielna izolacja enzymów z materiału biologicznego jest pracochłonna i również kosztowna. Dodatkowo aktywność katalityczna niektórych enzymów (np. oksydoreduktaz) jest uzależniona od specyficznych kofaktorów, takich jak NAD(P)H, FADH₂, ADP/ATP. W praktyce zastosowanie wymienionych kofaktorów w ilościach stechiometrycznych jest ograniczone ze względu na ich dużą cenę. Dlatego też do reakcji chemicznych używa się całych mikroorganizmów bez potrzeby izolacji enzymów, uzupełnianie kofaktorów nie jest wtedy konieczne, bowiem

ich regeneracja następuje w wyniku procesów metabolicznych komórki. Jako biokatalizatory stosuje się przede wszystkim takie mikroorganizmy, jak bakterie oraz grzyby - żywe lub w stanie spoczynku. W stosunku do znacznie rzadziej stosowanych komórek roślinnych lub zwierzęcych, wyróżniają się one łatwością hodowli i adaptacji do sztucznych warunków, wysokim poziomem metabolizmu oraz korzystnym - dużym stosunkiem powierzchni biomasy do objętości. Oczywiście metody enzymatyczne nie są pozbawione wad, do których najczęściej zalicza się konieczność żmudnej izolacji produktów z mieszaniny reakcyjnej, często o dużej objętości. Problem ten częściowo rozwiązuje immobilizacja biokatalizatora poprzez zamknięcie go w sieci matrycy polimeru (żelu poliakryloamidowym, alginianie, χ -karagenianie) lub poprzez adsorpcyjne związanie na nierozpuszczalnym w wodzie nośniku (np. żywicy jonowymiennej). Oprócz ułatwionej izolacji biokatalizatora z mieszaniny poreakcyjnej, immobilizacja zwiększa jego stabilność oraz pozwala na prowadzenie biotransformacji metodą procesu ciągłego.

Reakcje enzymatyczne wykorzystywane są od dawna w przetwarzaniu produktów spożywczych, już bowiem 6000 lat p.n.e. Babilończycy i Sumerowie potrafili produkować piwo - nieświadomie dając w ten sposób początek rozwojowi biotechnologii. Świadome wykorzystanie procesów biotransformacji zostało zapoczątkowane w 1823 roku przemysłową produkcją octu winnego z użyciem bakterii octowych. Obecnie produkcja biotechnologiczna ma ustaloną i silną pozycję w przemyśle spożywczym. Coraz częściej obserwuje się przestawianie produkcji z klasycznych metod chemicznych na metody biotechnologiczne, stosowane zarówno w stosunku do surowców pochodzenia naturalnego, jak i syntetycznego.

Hydroliza laktozy

Wprowadzanie zasad zielonej chemii do przemysłu spożywczego jest szczególnie dobrze widoczne w przypadku enzymatycznej hydrolizy laktozy, głównego składnika (70% suchej masy) serwatki. Serwatka jest produktem odpadowym serowarstwa, jej globalna roczna produkcja wynosi miliony ton. Enzymem katalizującym przemianę laktozy jest β -galaktozydaza, której dobrym źródłem są komórki drożdży oraz komórki *Escherichia coli* [3]. W technologicznym procesie hydrolizy laktozy znalazły znaczenie dwie β -galaktozydazy: *Aspergillus oryzae* (używana do obróbki serwatki kwaśnej) i *Kluyveromyces lactis* (używana do obróbki mleka i słodkiej serwatki). Oprócz zagospodarowania odpadowej serwatki, hydroliza laktozy ma na celu poprawienie parametrów technologicznych mleka jako surowca do produkcji serów i jogurtów oraz wprowadzenie mleka i produktów mlecznych do diety osób z deficytem β -galaktozydazy.

Hydroliza rafinozy

W cukrownictwie duże znaczenie ma usunięcie rafinozy - trisacharydu zbudowanego z D-galaktozy, D-glukozy

i D-fruktozy - z melasy, ponieważ nawet stężenie rzędu 0,05% wpływa niekorzystnie na wydajność procesu krystalizacji sacharozy i powoduje straty w produkcji. Rafinozę usuwa się poprzez selektywną hydrolizę do galaktozy i sacharozy z użyciem α -galaktozydazy, której dużą aktywność obserwuje się dla szczepów *Mortirella vinacea* [3].

Hydroliza i modyfikacja tłuszczów

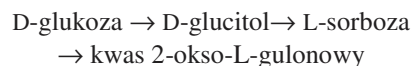
Hydroliza i modyfikacja tłuszczów stanowią ważny obszar praktycznego wykorzystania lipaz. Niespecyficzne lipazy, np. z *Candida cylindracea*, katalizujące hydrolizę wszystkich wiązań estrowych w molekułę tłuszczu, znajdują zastosowanie w przemyśle do hydrolizy tłuszczów w produkcji mydła oraz do usuwania tłuszczu z trudno dostępnych miejsc w produkcji gastronomicznej. Dodatek lipazy z *Aspergillus niger* poprawia pianotwórcze właściwości białek jaj kurzych (zawarte w białkach tłuszczu obniżają trwałość piany). Z kolei lipazy specyficzne wykazują aktywność wobec substratu o konkretnej budowie. Przykładowo lipaza z *Aspergillus niger* hydrolizuje wiązanie glicerydowe przy krótkołańcuchowych kwasach, co znajduje zastosowanie w produkcji serów. 1,3-specyficzne lipazy (*Mucor miehei*, *Aspergillus niger*) używane są w reakcjach transestryfikacji prowadzących do powstania zamienników masła kakaowego z ciekłych frakcji oleju palmowego [3]. Prowadzone są również modyfikacje tłuszczów, mające na celu wzbogacenie produktu w pochodne kwasów nienasyconych oraz otrzymanie tłuszczów o mniejszej wartości kalorycznej. W reakcjach katalizowanych selektywnymi lipazami, z gliceryny i kwasów tłuszczowych lub gliceryny i tłuszczu otrzymuje się monoacyloglicerydy - środki używane jako emulgatory.

Otrzymywanie kwasu D-glukonowego oraz witaminy C

W przemyśle spożywczym bardzo często wykorzystuje się D-glukozę jako substrat w produkcji kwasu D-glukonowego oraz witaminy C [3]. Kwas D-glukonowy jest jednym z najważniejszych produktów w grupie kwasów organicznych otrzymywanych na drodze biotechnologicznej. Stosowany jest głównie jako przyprawa do zakwaszania produktów oraz jako środek konserwujący. Znalazł również zastosowanie przy wytwarzaniu sztucznego miodu oraz przy wyrobie niektórych kiełbas i serów. Kwas glukonowy otrzymuje się w wyniku utleniania D-glukozy w obecności oksydazy glukozowej. W pierwszym etapie tej reakcji dehydrogenacja β -D-glukopiranozy prowadzi do powstania D- δ -glukonolaktonu, który ulega następnie spontanicznej hydrolizie do wolnego kwasu D-glukonowego. Oksydaza glukozowa została zidentyfikowana w kulturach wielu mikroorganizmów, w praktyce wykorzystuje się najczęściej szczepy *Aspergillus niger* lub *Acetobacter suboxydans*. Substratem do produkcji kwasu glukonowego może być nie tylko glukoza, lecz również skrobia lub sacharoza. W metodzie przemysłowej hydrolizę skrobi katalizują amylazy *Rhizopus delemar*, a glukooksydaza z *Aspergillus*

niger katalizuje utlenienie powstałej glukozy do kwasu glukonowego. W przemyśle spożywczym D- δ -glukonolaktone wykorzystywane jest jako komponent proszków do pieczenia, zup i sosów w proszku oraz jest składnikiem produkowanych w Japonii sojowych produktów białkowych. Jego dodatek korzystnie wpływa na właściwości produktów mleczarskich, a stosowany w postaci 50% roztworu wodnego zapobiega osadzaniu się „kamienia mlekowego”. Oprócz utleniania D-glukozy oksydaza glukozowa znajduje zastosowanie w technologii piwa, soków i mleka w proszku. W przetwórstwie spożywczym jej obecność ma na celu usunięcie resztek glukozy i molekularnego tlenu, niekorzystnie wpływających na właściwości smakowe i trwałość produktu.

D-glukoza jest również wykorzystywana jako substrat do otrzymywania kwasu 2-okso-L-gulonowego, prekursora witaminy C. Pierwszą ekonomicznie opłacalną syntezę witaminy C (wciąż stosowaną w praktyce przemysłowej) opracowała w 1933 roku grupa prof. Reichsteda. Przekształcenie D-glukozy do kwasu 2-okso-L-gulonowego odbywa się w cyklu reakcji:



Pierwszy etap wymaga chemicznej hydrogenacji D-glukozy do D-glucitolu z użyciem katalizatora niklowego. Następnie D-glucitol utleniany jest mikrobiologicznie (zazwyczaj w obecności *Acetobacter suboxydans*) do L-sorbozy. W dalszym etapie przeprowadza się utlenienie L-sorbozy do kwasu 2-okso-L-gulonowego z wykorzystaniem szczepu *Pseudomonas putida*. Opracowano również metody, w których omija się etap redukcji chemicznej D-glukozy do D-glucitolu. Jedną z nich jest utlenianie D-glukozy do kwasu 2-okso-D-glukonowego w obecności *Acetobacter xylinum*, który następnie poddaje się utlenieniu do kwasu 2,5-diokso-D-glukonowego szczepem *Ervinia herbicola*, a ten z kolei redukuje się do kwasu 2-okso-L-gulonowego w kulturze szczepu *Brevibacterium ketosoreductum*. Chociaż metody syntezy witaminy C, omijające etap redukcji chemicznej, wydają się atrakcyjne, to jednak nie zostały wdrożone na szerszą skalę do produkcji przemysłowej.

Izomeryzacja D-glukozy do D-fruktozy

Ważnym procesem przemysłu spożywczego jest enzymatyczna izomeryzacja D-glukozy do D-fruktozy [3]. Przemysłowy proces izomeryzacji katalizowany jest przez D-ksyloizomerazy. Enzymy te pracują przy dość niskim pH, co zmniejsza ilość produktów ubocznych.

Nie wymagają obecności kofaktorów i zachowują aktywność przy dużych stężeniach, co pozwala na wydzielenie z mieszaniny fruktozy przez krystalizację. Surowcem do otrzymania fruktozy może być także skrobia, z której uzyskuje się glukozę w wyniku enzymatycznej lub chemicznej hydrolizy. Na drodze enzymatycznej izomeryzacji otrzymuje się syrop glukozowo-fruktozowy, który używany jest w zastępstwie sacharozy w produkcji różnego rodzaju napojów, przetworów owocowych

w puszkach, soków, lodów, mleka skondensowanego i chleba. Produkt izomeryzacji występuje pod handlową nazwą „izogluchoza” lub HFS (syrop wysokofruktozowy).

Otrzymywanie L-aminokwasów

Dzięki metodom enzymatycznym otrzymuje się wiele L-aminokwasów, które znajdują zastosowanie jako dodatki do żywności. Pod względem rozmiarów produkcji największą produkuje się kwas glutaminowy (ok. 0,8 Tg rocznie) oraz lizyny (ok. 0,350 Tg rocznie). Kwas glutaminowy jest powszechnie stosowany w przemyśle spożywczym jako środek konserwujący i poprawiający smak wyrobów. Najczęściej do jego produkcji stosuje się szczepki *Corynebacterium glutamicum*. Bakterie w obecności amoniaku przekształcają pożywkę cukrową w kwas glutaminowy z wydajnością 60÷70%.

L-lizyna jest wykorzystywana jako dodatek do potraw mącznych, znacznie zwiększając ich wartość odżywczą. W niektórych krajach dodaje się jej do mąki stosowanej do wypieku chleba. L-lizynę otrzymuje się z łatwo dostępnego surowca, jakim jest racemiczny α -aminokaprolaktam, w reakcji enzymatycznej hydrolizy za pomocą hydrolazy L-aminokaprolaktamowej (*Cryptococcus laurentii*). Substratem enzymu jest jedynie izomer L, wobec czego niezmienny D- α -aminokaprolaktam po racemizacji za pomocą racemazy α -aminokaprolaktamowej, wytwarzanej przez *Achromobacter obae*, zwracany jest do syntezy, co znakomicie podnosi wydajność procesu.

Z kwasu fumarowego i amoniaku przy współdziałaniu *Pseudomonas trifolii* wytwarza się kwas asparaginowy. Natomiast z kwasu cynamonowego przy zastosowaniu odpowiedniej liazy otrzymuje się fenyloalaninę. Oba te aminokwasy - kwas asparaginowy i fenyloalanina - znajdują główne zastosowanie w syntezie aspartamu - mało kalorycznego słodzika peptydowego. W przeciwieństwie do stosowanych metod chemicznych, enzymatyczna metoda syntezy aspartamu z użyciem termolizyny z bakterii termofilnych odznacza się całkowitą regioselektywnością [4]. Nie powstaje gorzki, wymagający rozdzielania i bezużyteczny β -aspartam. Metoda enzymatyczna jest całkowicie stereoselektywna, w tworzeniu peptydu uczestniczą bowiem wyłącznie L-aminokwasy. Umożliwia to użycie taniej, racemicznej fenyloalaniny, a otrzymaną dodatkowo D-fenyloalaninę racemizuje się i zwraca do reakcji.

Synteza dodatków do żywności

Reakcje enzymatyczne znajdują coraz szersze zastosowanie w syntezie dodatków do żywności, m.in. substancji smakowo-zapachowych. Obecnie na skalę przemysłową otrzymuje się γ -dekalakton - cykliczny ester o dość intensywnym, olejowo-brzoskwiniowym aromacie, wyczuwalnym już przy stężeniu 5 mg/dm³. Syntezę prowadzi się w obecności drożdży *Yarrowia lipolytica*, a substratem jest kwas rycynolowy - główny kwas tłuszczowy w oleju rycynowym.

Zastosowanie surowców odnawialnych

Terminem surowce odnawialne określa się substancje pochodzenia roślinnego, z których można otrzymać półprodukty dla przemysłu chemicznego. Należy tu przede wszystkim wymienić polisacharydy (celuloza, skrobia) oraz triglicerydy (oleje, tłuszcze). Chociaż surowce odnawialne są zwykle materiałami pochodzącymi z roślin, to każda substancja, która może być regenerowana w rozsądnym przedziale czasu (miesiące, lata) może być rozważana jako odnawialna, np. CO₂.

Paleta zastosowań surowców odnawialnych w przemyśle spożywczym stale się rozszerza. Z dużej liczby przykładów można wymienić przemianę glukozy w kwas 3-dehydroshikimowy (DHS), będący antyutleniaczem, czy też dwustopniową fermentację cukrów (z kukurydzy, buraków, drewna) wykorzystywaną w technologicznym procesie otrzymywania kwasu bursztynowego przy użyciu bakterii *Escherichia coli*. Innym przykładem może być biokatalityczna utylizacja odpadowej biomasy z przemysłu mleczarskiego do produkcji biodegradowalnych środków odladzających drogi.

Niezwykle ważnym gospodarczo zagadnieniem są otrzymywane z surowców odnawialnych biopaliwa. Biomasa do ich produkcji otrzymuje się z intensywnych upraw rolniczych (rzepak, zboża, kukurydza, buraki lub szybko rosnące drzewa lub krzewy). Biopaliwa stwarzają także możliwość utylizacji odpadów tłuszczowych, do których zaliczamy głównie oleje roślinne wykorzystywane w procesie smażenia w restauracjach i zakładach przemysłowych. Usuwanie odpadów tłuszczowych jest bardzo kosztowne i niebezpieczne dla środowiska przyrodniczego. Szacuje się, że w samej Unii Europejskiej ich roczna produkcja wynosi 700 000÷1 000 000 Mg. Najkorzystniejszą metodą utylizacji tego typu odpadów jest wykorzystanie ich do produkcji biodiesla - biopaliwa, które przyciąga coraz większą uwagę przemysłu samochodowego ze względu na możliwość zastąpienia olejów napędowych w silnikach wysokoprężnych [5, 6]. Obecnie biodiesel otrzymywany jest głównie z surowych olejów pochodzenia roślinnego w reakcji transestryfikacji triacylogliceroli z molekułami alkoholu, zazwyczaj metanolu i etanolu. W jej wyniku powstają estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (FAME) lub estry etylowe (FAEE).

Stosowanie biodiesla jest neutralne dla środowiska, ponieważ pozwala utrzymać zbilansowany poziom CO₂ w atmosferze. W wyniku jego spalania nie powstają w dużych stężeniach inne, niebezpieczne związki chemiczne, takie jak: tlenki siarki, tlenki węgla czy węglowodory aromatyczne. Jest to paliwo nietoksyczne i w pełni odnawialne.

Oleje odpadowe stanowią pełnowartościowy surowiec, który może być wykorzystany w produkcji biodiesla jako alternatywa dla surowych olejów roślinnych. Ich ujemną stroną jest duża zawartość produktów polimeryzacji i wolnych kwasów tłuszczowych oraz duża lepkość. W związku z tym należy liczyć się z koniecznością ich wstępnego oczyszczania z zanieczyszczeń polarnych

i wolnych kwasów tłuszczowych przez adsorpcję na krzemianie magnezu.

Obecnie na skalę przemysłową w produkcji biodiesla stosowane są przede wszystkim metody chemiczne, wykorzystujące katalizatory zasadowe lub kwasowe, które umożliwiają osiągnięcie wydajności syntezy FAME na poziomie 98%. Metody chemiczne nie są jednak przyjazne środowisku naturalnemu ze względu na duże zapotrzebowanie na energię i metanol (lub etanol), trudności w izolacji produktu i usuwaniu glicerolu, duże ilości zasadowych ścieków (w przypadku katalizy zasadowej) oraz dużą korozyjność w procesie katalizowanym kwasem. Z tych względów coraz dynamiczniej rozwijają się metody enzymatyczne wykorzystujące lipazy lub produkujące je mikroorganizmy jako biokatalizatory reakcji transestryfikacji [7, 8].

Ważnym problemem środowiskowym i ekonomicznym jest utylizacja zbędnych opakowań. Obecnie, do ich produkcji wykorzystuje się w 99% polimery nieulegające degradacji, takie jak polietylen, polipropylen oraz politereftalan etylu (PET). Polimery te przyczyniają się do znacznego wzrostu masy odpadowej na składowiskach, których usytuowanie i rozmiary są ogromnym zagrożeniem ekologicznym. Rozwiązaniem problemu może być produkcja opakowań z polimerów biodegradowalnych. Biodegradacja jest procesem, w którym następuje rozkład (degradacja) polimeru w odpowiednich warunkach wilgotności i temperatury środowiska (w warunkach kompostowania). Polimery w pełni biodegradowalne są całkowicie przetwarzane przez mikroorganizmy na ditlenek węgla, wodę i humus.

Tworzywa biodegradowalne wytwarza się z surowców odnawialnych (np. z polisacharydów) lub z surowców petrochemicznych. Występujące w naturze polimery, jak skrobia i celuloza, są bardzo dobrym surowcem do produkcji tworzyw, podlegającym szybkiej degradacji w warunkach naturalnych. Większość sztucznych tworzyw biodegradowalnych należy do klasy poliestrów. Poliestyry aromatyczne, takie jak politereftalan etylu, mają dobre właściwości mechaniczne, ale są odporne na działanie mikroorganizmów. Poliestyry alifatyczne są z kolei bardziej podatne na rozkład, ale nie są tak wytrzymałe jak ich aromatyczne pochodne. W celu poprawy właściwości fizycznych biodegradowalnych poliestrów alifatycznych wbudowuje się w ich strukturę fragmenty aromatyczne. Biopoliestyry są przede wszystkim polimerami i kopolimerami kwasu 3-hydroksymasłowego i 3-hydroksywalerianowego. Ogólnie nazywa się je polihydroksyalkanianami (PHA). W zakresie syntezy polimerów z surowców odnawialnych najbardziej zaawansowane są technologie produkcji polilaktydów (PLA). Proces zaczyna się od bakteryjnej fermentacji cukrów (glukoza, sacharoza, laktoza) z wytworzeniem kwasu mlekowego. Kwas mlekowy oczyszcza się, kondensuje do oligomeru, a następnie w fazie stopionej poddaje się polimeryzacji. Właściwości polilaktydu zbliżone są do polietylenu. PLA stanowi najważniejszy tzw. podwójnie zielony polimer - otrzymuje się go z surowców

pochodzących ze źródeł odnawialnych, a po zużyciu ulega całkowitej degradacji biologicznej. Polilaktyd może stać się w niedalekiej przyszłości tanim, masowo wytwarzanym tworzywem do produkcji opakowań.

Tworzywa biodegradowalne w perspektywie nadchodzących lat nie zastąpią w pełni tworzyw konwencjonalnych, ale mogą przyczynić się do ograniczenia ilości odpadów.

Nowe rozpuszczalniki

Obecnie w przemyśle spożywczym duży nacisk kładzie się na zastąpienie procesów, głównie ekstrakcji, z uczestnictwem tradycyjnych rozpuszczalników technologiami prowadzonymi bez ich udziału lub wykorzystującymi płyny w stanie nadkrytycznym (SCFs - *supercritical fluids*) oraz ciecze jonowe (ILs - *ionic liquids*) [2].

Ciecze jonowe i płyny nadkrytyczne zaliczane są do nowej klasy rozpuszczalników (tzw. *neoteric solvents*) o niespotykanych dotychczas właściwościach. Często nazywane są rozpuszczalnikami XXI wieku, ponieważ dają możliwość opracowania czystych i bardziej przyjaznych środowisku naturalnemu technologii chemicznych.

Płyny w stanie nadkrytycznym

Stan nadkrytyczny jest specyficznym stanem materii pośrednim między stanem gazowym i ciekłym. Występuje, gdy temperatura i ciśnienie przekroczą wartości krytyczne charakterystyczne dla danej substancji (tab. 1). Stan nadkrytyczny charakteryzuje się małą lepkością i łatwością penetracji typową dla gazów z charakterystyczną dla cieczy możliwością rozpuszczania substancji stałych.

Dzięki zdolnościom rozpuszczającym płyny (termin odnoszący się zarówno do cieczy, jak i gazów) w stanie nadkrytycznym są wykorzystywane przede wszystkim do ekstrakcji (*supercritical fluid extraction*) [9], ale mogą również spełniać rolę środowiska reakcji.

Tabela 1. Parametry krytyczne wybranych rozpuszczalników

Table 1. Critical parameters of selected solvents

Rozpuszczalnik Solvent	Temperatura krytyczna Critical temperature [K]	Ciśnienie krytyczne Critical pressure [MPa]	Gęstość krytyczna Critical density [g/cm ³]
Aceton/Acetone	508,1	4,70	0,278
Amoniak/Ammonia	405,6	11,30	0,235
Ditlenek węgla/Carbon dioxide	304,2	7,38	0,468
Eter etylowy/ Diethyl eter	467,6	3,64	0,265
Metanol/Metanol	512,6	8,09	0,272
Toluen/Toluene	591,7	4,11	0,292
Woda/Water	647,3	22,00	0,322

Najczęściej stosowanymi w praktyce substancjami w stanie nadkrytycznym są bezpieczne ekologicznie: ditlenek węgla (pod warunkiem pracy w obiegu zamkniętym) i woda. Zdolności solwacyjne płynów w stanie nadkrytycznym są

o wiele słabsze niż zwykłych cieczy. Zdolność rozpuszczania związków organicznych przez ditlenek węgla w stanie nadkrytycznym jest porównywalna z heksanem, a woda w takich warunkach zachowuje się jak niepolarny rozpuszczalnik o silnie kwasowym charakterze.

Bardzo ważne jest, że gaz w stanie nadkrytycznym, pełniący rolę rozpuszczalnika, może być łatwo odzyskany i zawrócony do procesu. Przez określoną redukcję ciśnienia lub przez odpowiedni wzrost temperatury można w bardzo znaczny sposób zmniejszyć rozpuszczalność ekstrahentu w ekstrakcie, tzn. wydzielić go z roztworu.

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje wiele zastosowań w różnych gałęziach przemysłu [10, 11]. Wynika to z faktu, że uzyskane ekstrakty nie zawierają rozpuszczalników organicznych i metali ciężkich występujących w klasycznych metodach ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Bogata różnorodność związków chemicznych, obecnych w surowcach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, powoduje, że zastosowanie ekstrakcji ditlenkiem węgla w stanie nadkrytycznym znajduje coraz szersze zastosowanie szczególnie w przemyśle spożywczym, ale również farmaceutycznym i kosmetycznym.

W Niemczech już w 1978 roku zastosowano ekstrakcję nadkrytyczną $scCO_2$ do przemysłowego otrzymywania bezkofeinowej kawy w temperaturze 36 K i pod ciśnieniem 16÷22 MPa. W tym samym roku uzyskano również ekstrakt z szyszek chmielowych, służących do produkcji piwa. Instalacja ekstrakcji nadkrytycznej szyszek chmielowych z powodzeniem pracuje również w Polsce w Instytucie Nawozów Sztucznych w Puławach.

Ekstrakcja nadkrytyczna znajduje zastosowanie do pozyskiwania oleju z nasion rzepaku, ekstraktów korzennych i przyprawowych, usuwania substancji smolistych i nikotyny z liści tytoniu, otrzymywania olejków eterycznych z surowców roślinnych, m.in. z lawendy, rumianku, kolendry, arcydzięgla, czosnku, a także do oczyszczania produktów zbożowych i ryżowych od pestycydów i metali ciężkich [10].

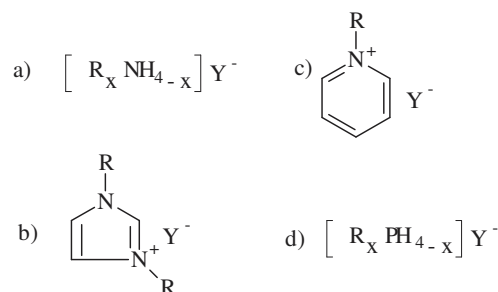
Badania nad zastosowaniem procesu ekstrakcji nadkrytycznej są nadal kontynuowane. Jako kolejne zastosowanie wymienia się usuwanie alkoholu z wina i piwa w celu uzyskania napojów bezalkoholowych o dobrej jakości.

Jednakże proces ekstrakcji nadkrytycznej jest technologią kosztowną, co ogranicza możliwości jej stosowania. Wynika to przede wszystkim z konieczności instalowania wysokociśnieniowej aparatury i ponoszenia znacznych nakładów energii na sprężanie rozpuszczalnika.

Ciecze jonowe

Ciecze jonowe są związkami o budowie soli, w których kation zawsze ma charakter organiczny, a anion zwykle nieorganiczny. W temperaturze pokojowej są cieczami przypominającymi wodę, co wyróżnia je spośród innych związków jonowych, które są głównie krystalicznymi ciałami stałymi. Zazwyczaj w ich skład wchodzi rozbudowane przestrzennie kationy tetraalkiloamoniowe,

tetraalkilofosfoniowe, pirydyniowe bądź imidazoliniowe oraz aniony takie jak tetrafluoroborany BF_4^- , heksafluorofosforany PF_6^- czy tetrachlorogliniany $AlCl_4^-$ (rys. 1).



Rys. 1. Przykłady cieczy jonowych: czwartorzędowe sole amoniowe (a) oraz sole iminiowe: 1,3-dialkylimidazoliowe (b); 1-alkilpirydyniowe (c); sole fosfoniowe (d)

Fig. 1. Examples of ionic liquids: quaternary ammonium salts (a) and iminium salts: 1,3-ialkylimidazolium (b); 1-alkylpyridinium (c) phosphonic salts (d)

Pierwszym opisanym przez Waldena w 1914 roku związkiem tego typu był azotan etyloamoniowy $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$, ale szersze zainteresowanie cieczami jonowymi datuje się od 1990 roku, kiedy to odkryto możliwości ich wykorzystania jako środowiska reakcji.

Ciecze jonowe są doskonałymi rozpuszczalnikami wielu związków organicznych, a także polimerów. Charakteryzują się ponadto dużą stabilnością termiczną i - co szczególnie ważne z punktu widzenia ochrony środowiska - małą prężnością par, a tym samym małą lotnością. W ten sposób stanowią one doskonałe środowisko reakcji, z którego można pod zmniejszonym ciśnieniem oddestylować lotne produkty, a pozostałość jako rozpuszczalnik ponownie wykorzystać do reakcji. Na podkreślenie zasługuje fakt, że jakkolwiek nie wszystkie ciecze jonowe zostały przebadane pod tym względem, większość z nich nie wykazuje toksyczności.

Ciecze jonowe zostały zastosowane jako rozpuszczalniki do wielu syntez chemicznych [12, 13], a także w procesie przetwarzania celulozy, zastępując bardzo toksyczny disiarczek węgla. Można je również wykorzystać w reakcjach enzymatycznych, w których pełnią rolę nośników biokatalizatorów [14].

W przemyśle spożywczym ciecze jonowe nie znalazły dotychczas zastosowania, ale obserwuje się stale rosnące zainteresowanie tymi związkami w badaniach żywności. Prowadzone są między innymi prace nad wykorzystaniem cieczy jonowych do ekstrakcji barwników spożywczych z roztworów wodnych [15]. Ponadto stwierdzono, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazolinowy całkowicie rozpuszcza liofilizowaną pulpę bananową, a otrzymany roztwór z dodatkiem 15% DMSO nadaje się do analizy ^{13}C NMR, dzięki której można monitorować zawartość węglowodanów w dojrzewającym owocu.

Zastosowanie cieczy jonowych napotyka na pewne bariery wynikające z ich higroskopijności, dużej lepkości

i ceny. Otwarty pozostaje także problem utylizacji tych interesujących związków. Jednak olbrzymia liczba możliwych kombinacji kation - anion z pewnością zaowocuje związkami o interesujących właściwościach.

Podsumowanie

Systemowa realizacja zasad zielonej chemii w przemyśle spożywczym powinna przyczynić się do częstszego stosowania surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych oraz zastępowania uciążliwych dla środowiska technologii metodami bezpiecznymi i bezodpadowymi. Należy jednak podkreślić, że w produkcji żywności najważniejsze jest jej bezpieczeństwo i jakość, co powinno stanowić priorytet przy wprowadzaniu wszelkich innowacji i usprawnień procesów produkcyjnych.

Literatura

- [1] Anastas P.T. i Warner J.: *Green Chemistry. Theory and Practice*. Oxford Univ. Press, Oxford 1998.
- [2] Paryczak T., Lewicki A. i Zaborski M.: *Zielona chemia*. PAN Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005.
- [3] Kołek T.: *Biotransformacje*. Wyd. Akad. Roln., Wrocław 2005.
- [4] Goliński J., Bełdowicz M. i Kamiński J.: *Chemiczna i enzymatyczna synteza aspartamu*. Pollena-TŚPK, 1996, **10**(4), 413-416.
- [5] Al-Zuhair S.: *Production of biodiesel: possibilities and challenges*. *Bioprod. Bioref.*, 2007, **1**, 57-66.
- [6] Marchetti J.M., Miguela V.U. i Errazu A.F.: *Possible methods for biodiesel production*. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2007, **11**(6), 1300-1311.
- [7] Modi M.K., Reddy J.R.C., Rao B. i Prasad R.B.N.: *Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor*. *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**(6), 1260-1264.
- [8] Ranganathan S.V., Narasimhan S.L. i Muthukumar K.: *An overview of enzymatic production of biodiesel*. *Bioresour. Technol.*, 2008, **99**(10), 3975-3981.
- [9] Grajek H., Witkiewicz Z., Robak J. i Kubica K.: *Zastosowanie ekstrakcji nadkrytycznej*. *Przem. Chem.*, 1998, **77**(1), 8-10.
- [10] Wolski T. i Ludwiczuk A.: *Ekstrakcja produktów naturalnych gazami w stanie nadkrytycznym*. *Przem. Chem.*, 2001, **80**(7), 286-289.
- [11] Janiszewska E. i Witrowa-Rajchert D.: *Ekstrakcja nadkrytyczna w przemyśle spożywczym*. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2005, **45**(4), 5-16.
- [12] Pernak J.: *Ciecze jonowe - rozpuszczalniki XXI wieku*. *Przem. Chem.*, 2000, **79**(5), 150-153.
- [13] Pernak J.: *Ciecze jonowe. Związki na miarę XXI wieku*. *Przem. Chem.*, 2003, **82**(8-9), 521-523.
- [14] Sheldon R.A., Madera Lau R., Sorgedraeger M.J., Van Rantwijk F. i Seddon K.R.: *Biocatalysis in ionic liquids*. *Green Chem.*, 2002, **4**, 147.
- [15] Branicka M.: *Wydzielanie barwników spożywczych tetrafluoroboranem 1-metylo-3-oktyloksymetyloimidazoliowym*. *Przem. Chem.*, 2006, **85**(8-9), 574-576.